RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 agosto 1907.

Chimica — *Sui miscugli del trimetilcarbinolo ed acqua.* Nota del Socio E. Paternò e di A. Mieli.

Il comportamento delle soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua offre notevoli particolarità, e ciò specialmente riguardo alle temperature di equilibrio fra la fase liquida e le diverse fasi solide.

Il trimetilcarbinolo adoperato nelle seguenti esperienze proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum, veniva poi distillato più volte, ed infine distillato sul sodio onde liberarlo da ogni traccia di acqua. Il trimetilcarbinolo così ottenuto manteneva le sue proprietà sottoponendolo ad altre distillazioni o cristallizzandolo frazionalmente. Il suo punto di fusione era 25°,4 (1). Cure speciali si debbono prendere durante le esperienze per la grande igroscopicità di esso, della quale facilmente uno è fatto accorto osservando come il punto di fusione del trimetilcarbinolo esposto all'aria atmosferica abbassi rapidamente (2).

Curva di equilibrio fra la fase liquida e quelle solide.

I seguenti dati sono stati ricavati da una serie numerosa di esperienze.

(1) Younge, Fortey, (Journ. Chem. Soc. 81, 1902, pag. 717) avevano trovato come punto di fusione del trimetilcarbinolo da essi adoperato 25°,25.

(2) È per questo probabilmente che Timmermans (Zt. physik. Ch. 58, 1907, pag. 183) trova per il trimetilcarbinolo puro (?) sottoposto a ripetute cristallizzazioni la temperatura di fusione di 21°.

Trimetilcarbinolo % in peso	Mol in 1 della soluzione	Temperatura di equilibrio	Serie dell'esperienze
		°	
100,00	1,000	25,4	—
98,66	0,947	18,8	A
98,65	0,947	18,7	B
97,47	0,904	13,2	B
96,36	0,865	10,1	B
95,45	0,836	7,4	B
94,26	0,799	4,8	B
93,35	0,773	2,8	B
92,00	0,737	0,0	B
90,59	0,701	— 1,9	B
88,94	0,661	— 4,2	B
88,850	0,6596	— 4,2	M
88,83	0,6592	— 4,3	N
87,973	0,640	— 4,8	H
86,72	0,613	— 4,4	B
85,03	0,580	— 3,0	B
83,35	0,55	— 2,8	C
79,39	0,485	— 1,1	O
78,61	0,472	— 1,0	C
74,92	0,421	— 0,3	C
71,445	0,3782	0,0	L
70,89	0,372	0,0	C
67,64	0,337	0,0	C
67,14	0,332	0,0	O
63,51	0,297	0,0	C
63,194	0,2945	0,0	I
59,149	0,260	— 0,1	C
57,99	0,251	— 0,1	O
56,01	0,236	— 0,3	C
53,87	0,221	— 0,4	F
53,21	0,217	— 0,4	C
50,64	0,199	— 0,6	C
47,77	0,181	— 0,9	C
45,51	0,169	— 1,0	C
42,71	0,153	— 1,8	C
38,838	0,1338	— 2,4	E
35,923	0,1199	— 3,7	G
32,047	0,1029	— 6,4	G
29,972	0,0942	— 9,6	G
24,680	0,0737	— 11,7	F
23,76	0,070	— 10,9	D
22,564	0,0662	— 10,7	E
19,263	0,0547	— 8,7	F
17,829	0,0501	— 7,6	E
11,19	0,030	— 3,8	D
7,74	0,0199	— 2,4	D
5,789	0,0147	— 1,5	D
0,000	0,0000	0,0	—

Con questi dati sono state costruite due curve (fig. 1) una, a linea continua, nella quale l'unità di massa è il grammo, l'altra, tratteggiata, nella quale l'unità di peso delle due sostanze è il loro peso molecolare.

Dalla curva e dai dati si vede facilmente: che partendo dal trimetilcarbinolo solo (p. f. 25°,4) ed aggiungendo acqua, la temperatura di equilibrio fra la fase liquida ed una fase solida va continuamente diminuendo fino a raggiungere il valore di — 4°,8 per una soluzione che contiene in pesi molecolari 0,640 di trimetilcarbinolo e 0,460 di acqua. Indi la temperatura va rial-

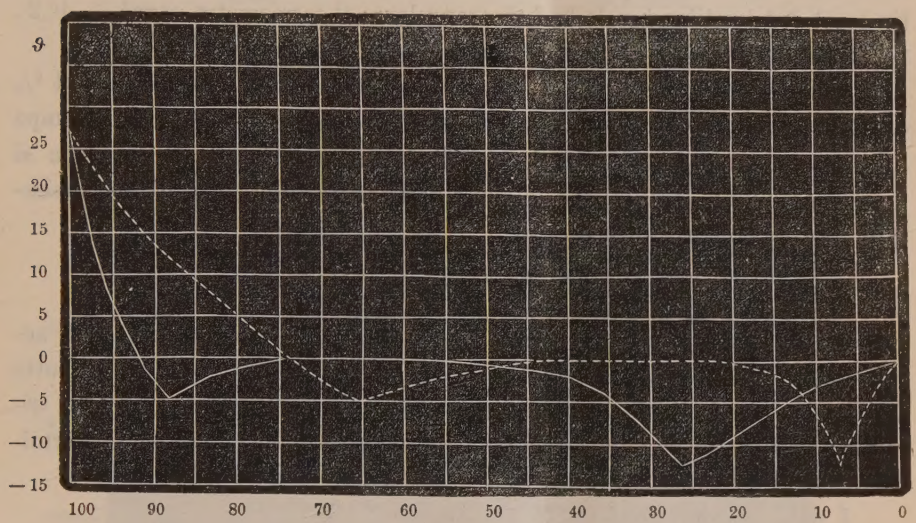


Fig. 1.

zandosi fino a 0° e vi si mantiene fissa per lungo tratto (da soluzioni contenenti circa 0,40 a 0,28 di trimetilcarbinolo), si riabbassa quindi di nuovo raggiungendo circa il valore di — 12° per una soluzione contenente il 0,07 di trimetilcarbinolo, per rialzarsi quindi fino a 0° per l'acqua sola. Secondo le vedute generali si avrebbero quindi un idrato la cui composizione dovrebbe esprimersi con $C_4 H_{10} O + 2H_2 O$ (0,33 di trimetilcarbinolo corrisponde alla metà circa della parte piana) e due punti eutectici.

Sui valori ottenuti sono da farsi le seguenti osservazioni: Mentre nelle parti restanti della curva le prove crioscopiche avvenivano bene, per quel tratto che si trova fra i due eutectici si richiedeva un forte abbassamento di temperatura (cinque o sei gradi sotto il punto di solidificazione) per determinare il congelamento; in prossimità poi dell'eutectico che corrisponde a soluzioni con circa 0,07 di trimetilcarbinolo, l'abbassamento richiesto era ancora maggiore e la solidificazione avveniva solamente con grande difficoltà. È per questo che la temperatura di questo eutectico non potè essere determinata

con la esattezza desiderabile, il valore nel punto è incerto per circa 0°,5. Nel resto della curva i valori, considerate tutte le condizioni dell'esperienza, sono esatti entro 0°,1 e anche meno.

Il termometro adoperato per le misure era diviso in quinti di grado; il suo zero era stato verificato direttamente e la sua gradazione confrontata su un termometro campione.

Il valore esatto della temperatura nel primo punto eutectico (0,64 di trimetilcarbinolo) fu ottenuto osservando l'abbassamento del termometro durante la congelazione e la fusione. Una soluzione contenente 1, 87,850 % (in peso) di trimetilcarbinolo fu fatta congelare: il termometro segnò — 4°,2; poi abbassò fino a — 4°,8 dove si trattenne fino a congelazione completa.

Esperienze analoghe furono fatte con soluzioni contenenti il 63,194 % ed il 71,445 % di trimetilcarbinolo. Esse dettero durante tutto il tempo un punto costante di solidificazione e di fusione di 0. In tal modo non si è potuto stabilire esattamente il punto della curva che dovrebbe rappresentare l'idrato.

Densità del trimetilcarbinolo.

Dati i fatti precedenti era interessante vedere se altre proprietà accennassero all'esistenza di un idrato $C_4H_{10}O + 2H_2O$, e prima di tutte fra queste proprietà fu scelta la densità. Siccome però sulla densità del trimetilcarbinolo esistono dati assai diversi fu stimato opportuno di determinarla nuovamente.

I dati esistenti sono quelli che seguono:

Linnemann [1] dà a 37° il valore di 0,7792; Butlerow [2] a 30° quello di 0,7788 e di qui calcola 0,8075 per 0°; Brühl [3] ottiene quelli di 0,7864 per 20°, e di 0,7802 per 26°; Young e Fortey [4] infine 0,78553 per 20° e 0,78056 per 25° [5].

La cagione di tanta diversità di valori risiede probabilmente nella grande igroscopicità del trimetilcarbinolo.

Le determinazioni di densità del trimetilcarbinolo furono fatte entro picnometri speciali già usati da Paternò e Montemartini [6], fatti ad U e con un rigonfiamento da una parte. Le due bocche potevano chiudersi a perfetta tenuta con due tappi a vetro smerigliato, e ad essa potevano anche applicarsi

(1) Ann. 162 (1872), pag. 26.

(2) Ann. 162 (1872), pag. 229.

(3) Ann. 203 (1880), pag. 17.

(4) *Journ. Chem. Soc.*, 81 (1902), pag. 717.

(5) Anche Thorfe e Jones (*Journ. Chem. Soc.*, 63 (1893) pag. 279) dànno un valore per la densità del trimetilcarbinolo; ma questo era sempre acquoso come essi stessi dicono.

(6) Gazz. Chim., t. XXIV, p. 2ª, pag. 185-1894.

due canne a rubinetto una delle quali comunicava con la macchina pneumatica, l'altra pescava nel vaso, chiuso, nel quale era contenuto il trimetilcarbinolo distillato (o in seguito la soluzione della quale doveva determinarsi la densità). Il picnometro veniva empito facendovi entro il vuoto e lasciando poi salire il trimetilcarbinolo. In questo modo questo non veniva mai in contatto all'aria atmosferica.

I risultati delle varie esperienze sono dati dalle cifre seguenti:

ϑ	d
24,0	0,78389
29,4	0,77698
39,5	0,76348
49	0,75319
57	0,74231
70	0,7263

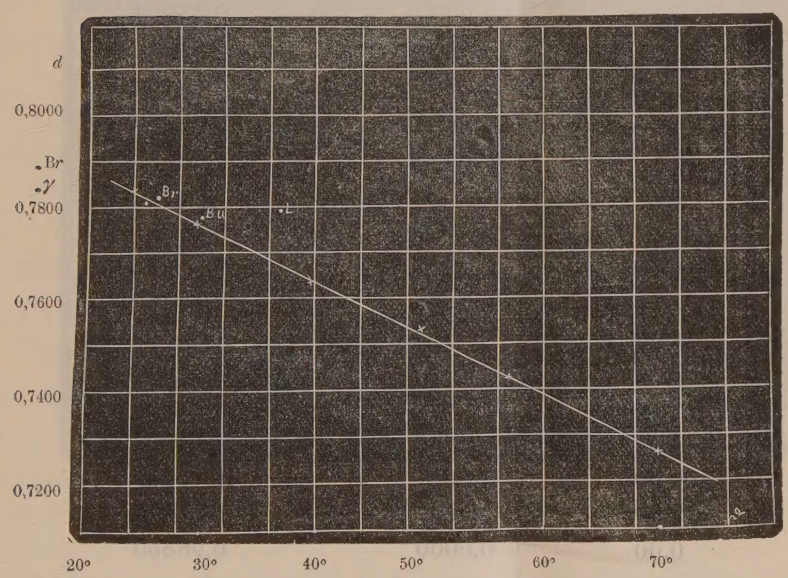


Fig. 2.

Nella fig. 2 è riportata la curva ottenuta prendendo la temperatura come ascissa e la densità come ordinata. Si vede che la curva è sensibilmente una linea retta alla quale si può assegnare l'equazione

$$d = 0{,}81388 - 0{,}000\,1256\,\vartheta$$

dove ϑ rappresenta la temperatura espressa in gradi centigradi.

Nella figura sono anche segnati i valori della densità ottenuta dagli autori sopra accennati.

Densità di soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua.

Nelle seguenti tabelle sono dati i valori delle densità di soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua a varie temperature. La composizione della soluzione è data indicando il % in peso di trimetilcarbinolo che essa contiene, e l'espressione in mol (totale 1).

Trimetilcarbinolo	in mol	Densità (acqua a 4° = 1)
Temp. 0°		
100	1	—
92,09	0,7387	0,82941
79,39	0,4849	0,85425
00,00	0,0000	0,999874
Temp. 24°,0		
100,00	0,0000	0,78389
87,8503	0,6596	0,81175
71,4454	0,3782	0,85130
63,1938	0,2945	0,87080
0,0000	0,0000	0,997367
Temp. 29°,4		
100,00	1,0000	0,77698
92,08	0,7387	0,7954
79,39	0,4849	0,82517
0,00	0,0000	0,996649
Temp. 49°		
100,00	1,000	0,75319
79,39	0,4849	0,80372
0,00	0,0000	0,98860
Temp. 70°		
100,000	1,000	0,7263
79,39	0,4849	0,7791
0,000	0,0000	0,97790

Nella figura 3 son segnati i valori trovati prendendo come ordinata la densità e come ascissa la composizione. I valori isotermi sono collegati con una linea.

Dalla figura si vede subito che le isoterme di 70°, 49°, e 29,4° sono rappresentate da linee rette; si ha quindi che per queste temperature la

densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua è una proprietà additiva. Essa cioè si può esprimere coll'equazione:

$$d = d' x + d'' (1 - x)$$

dove d' e d'' sono rispettivamente le densità del trimetilcarbinolo e dell'acqua alla temperatura considerata, ed x dalla quantità di trimetilcarbinolo (in grammi) fatta il tutto ugual uno.

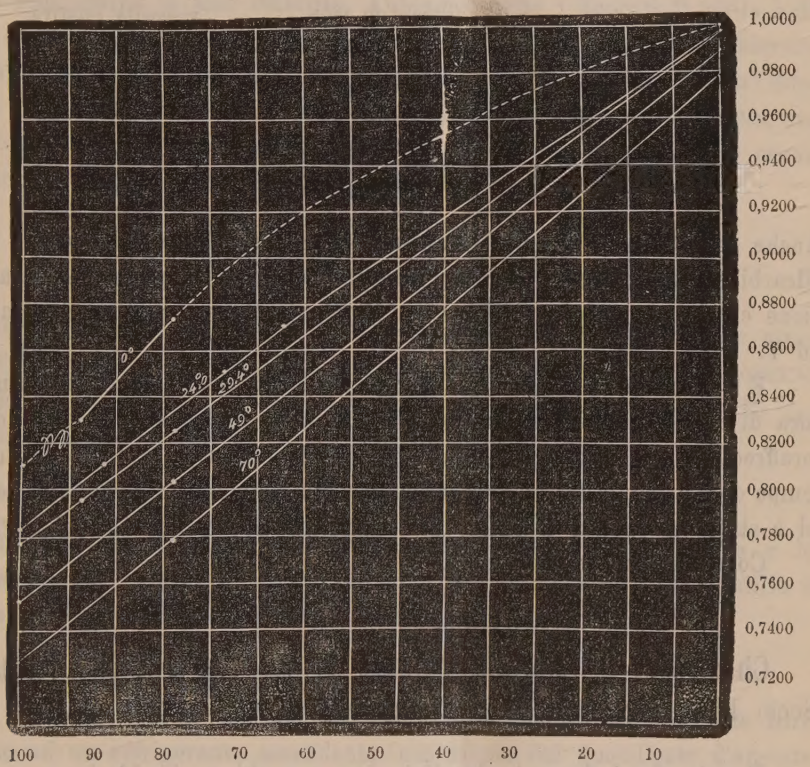


Fig. 3.

L'isoterma a 24°,0 si allontana di pochissimo dalla linea retta; il punto nel quale essa se ne discosta maggiormente sembra essere circa a 67 % in peso (o 0,33 in mol); esso corrisponderebbe quindi alla composizione $C_4H_{10}O + 2H_2O$. Nell'isoterma a 0° l'incurvamento è ancor più manifesto.

Se dunque si ha la formazione di un idrato, nella soluzione, questo non sarebbe stabile, almeno secondo le determinazioni di densità che possono essere notevolmente influenzate da altre cause, che a temperature inferiori a 25°. Del resto si vede passando da un'isoterma ad un'altra che questa contrazione avviene solo molto lentamente e con continuità. In complesso poi la contrazione è assai piccola.

Viscosità relativa di soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua.

Infine è stata determinata la viscosità relativa di alcune soluzioni di trimetilcarbinolo ed acqua. Si sono così ottenuti i seguenti valori per la temperatura di 24°, valori calcolati con la formula $\eta = \eta_0 \frac{dt}{d_0 t_0}$ dove η_0 (viscosità dell'acqua a 24°) è stata posta uguale all'unità.

% trim.	mol di trim.	viscosità relativa
100,00	1,000	4,99
87,85	0,660	5,04
71,45	0,378	5,21
63,19	0,294	5,30
0,00	0,000	1,00

Anche qui la viscosità sale lentamente dal valore che essa ha per il trimetilcarbinolo puro, fino ad avere un massimo per una composizione della soluzione che corrisponde a $C_4H_{10}O + 2H_2O$, diminuisce poi rapidamente fino ad 1.

È da notare che essendo il trimetilcarbinolo puro solido alla temperatura di 24°, e non avendo potuto impedire la solidificazione del liquido sottoraffreddato nel passaggio attraverso il viscosimetro, è stato misurato il tempo del passaggio fra le due marche per due temperature vicine (26° e 28°), ed è stato estrapolato il valore del tempo per la temperatura di 24°.

Continueremo questo studio.

Chimica. — *Sopra i fluoruri di essile e di ottile.* Nota del Socio E. Paternò e di R. Spallino.

È noto che i fluoruri alcoolici sino a pochi anni addietro erano stati poco e mal studiati; erano stati ottenuti soltanto da Dumas e Peligot il fluoruro di metile, ed il fluoruro di etile da Reinech e da Fremy. In generale questi composti erano preparati o per l'azione dell'acido fluoridrico sugli alcoli o distillando i solfoalcoolati con fluoridrato di fluoruro di potassio.

Moissan [1] nelle sue classiche ricerche sul fluoro ne riprese lo studio, in parte coi suoi allievi e specialmente con Meslans, e, per l'azione del fluoruro di argento sui ioduri alcoolici, riuscì ad ottenere allo stato di purezza i fluoruri di metile, di etile, di propile, d'isopropile ed il fluoruro d'isobutile; e potè stabilire che i fluoruri alcoolici sono dotati di maggiore stabilità e si saponificano più difficilmente degli eteri.

[1] *Le Fluor*, pag. 265.

Un lavoro sugli eteri fluoridrici degno anche di essere citato è quello di S. Joung (1) il quale non è riuscito ad ottenere puro il fluoruro d'amile, sia dall'alcool amilico con acido fluoridrico sia sommando l'acido fluoridrico con l'amilene, ma in ambedue i casi ha sempre ottenuto un miscuglio del fluoruro con l'amilene e suoi polimeri.

Noi abbiamo perciò creduto non privo d'interesse preparare alcuni fluoruri delle serie più elevate, per vedere se realmente potessero ottenersi isolati ed esaminarne la loro stabilità. Abbiamo scelto i fluoruri di essile e di ottile, ed abbiamo inoltre voluto vedere se fosse possibile invece del fluoruro d'argento adoperare il fluosilicato che è molto più stabile o anche altri fluosilicati o fluoruri meno costosi. Le nostre esperienze non sono complete, ma purtuttavia ci decidiamo a pubblicarle, perchè ne abbiamo già fatto cenno nelle tornate della Società Chimica di Roma (2).

I. *Fluoruro di essile.*

Siamo partiti dal ioduro d'essile secondario che si ottiene dalla mannite. Esso reagisce energicamente col fluosilicato d'argento o di mercurio siano essi allo stato secco siano allo stato di soluzione acquosa al 10 %. La reazione va interpretata con lo schema seguente:

$$Ag_2 Si Fl_6 + 2 C_6 H_{13} I = 2 AgI + Si Fl_4 + 2 C_6 H_{13} Fl.$$

Si mostrano evidenti infatti la formazione del ioduro d'argento giallo e lo svolgimento del fluoruro di silicio; il liquido incolore etereo che distilla è in gran parte costituito da fluoruro d'essile secondario

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH Fl . CH_3 .$$

Il modo di operare è il seguente: in un pallone di circa mezzo litro connesso ad un refrigerante ascendente contenente del fluosilicato d'argento finamente polverato insieme a della silice o del vetro pesto, si fa cadere goccia a goccia del ioduro di essile in quantità calcolata.

Non appena il ioduro alcoolico cade sul fluosilicato si ha una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore; immediatamente si forma del ioduro d'argento e si svolge il fluoruro di silicio, mentre lungo le pareti del pallone si vede ricadere un liquido incolore che va raccogliendosi al fondo. In capo a mezz'ora la reazione è quasi finita, è bene sempre però riscaldare in fine e lasciar ricadere un po' il liquido affinchè essa si completi.

Terminata la reazione, il contenuto del pallone viene distillato in corrente di vapore, si raccoglie un liquido incolore, più leggero dell'acqua, di odore lievemente allilico, che raccolto, lavato con carbonato sodico prima e

(1) Journal of the Chemical Society, vol. XXXIX, pag. 489, 1881.
(2) R. Soc. Chim., vol. I, pag. 81, 1903 e vol. II, pag. 85, 1904.

poi con acqua: disseccato su cloruro di calcio venne sottoposto a ripetute distillazioni, dalle quali si è riusciti ad avere un prodotto bollente fra 70° e 90°. Allo stesso risultato si perviene se il ioduro d'essile si lascia cadere tutto in una volta sul fluosilicato d'argento in soluzione del 10 % e si agita ripetutamente; si precipita subito del ioduro d'argento e si manifesta l'odore allilico della sostanza eterea, che distillata in corrente di vapore separata e seccata si mostrò identica alla precedente e bollente nei limiti detti dianzi, fra 70° e 90°. La ricerca del fluoro in questo prodotto venne fatta col metodo generale distruggendo cioè la sostanza con acido solforico in presenza di silice; però si è profittato della silice del recipiente in vetro invece di aggiungerla, in modo da permettere di ricercare in poca quantità di sostanza anche delle tracce di fluoro.

A tal uopo si prende una provetta di vetro ben terso ed asciutto con dentro 1-2 cc. di acido solforico e vi si fanno cadere sopra due, tre gocce del liquido in esame in modo però che non si mescoli ma sovrasti all'acido solforico. Indi senza mai agitare, si riscalda il tubo lievemente nella parte inferiore ed alla superficie dell'acido solforico si vedono tosto delle bollicine di gas che fumano all'aria prodotte dal fluoruro di silicio formatosi. Pulito il tubo da saggio e resolo ben terso ed asciutto come prima, sul tratto corrispondente alla superficie dell'acido solforico e più precisamente nella linea di separazione tra questo ed il liquido fluorurato, compare nettamente caratteristica una intaccatura sul vetro evidentemente prodotta dalla silice asportata dal fluore liberatosi per la distruzione della sostanza organica. Questo metodo, se tale può chiamarsi, si è voluto descrivere minutamente perchè serve molto bene alla ricerca qualitativa del fluore anche in piccolissime quantità di sostanza.

Il liquido bollente fra 70° e 90° non è costituito da un prodotto unico, a freddo esso reagisce con acido solforico, decolora energicamente il bromo e il permanganato potassico; indizio che insieme al composto fluorurato si è formato un'altro composto con doppio legame. Si è tentato di separare questo composto non saturo facendolo assorbire dall'acido solforico, ma la reazione assai viva una volta iniziata continua sino alla distruzione anche di tutto il prodotto fluorurato. Difatti mescolati in una provetta alcuni centimetri cubici del liquido con acido solforico, si ebbe una viva reazione per tutta la massa e un grande svolgimento di fluoruro di silicio, così che la provetta rimase fortemente intaccata. Il liquido brunastro buttato in acqua ed agitato lasciò sospesa una sostanza oleosa che separata e distillata passò incolore tra 130° e 136°. Essa ha odore nauseante molto simile all'alcool amilico; ossidata con acido cromico o semplicemente come trovasi, in soluzione di potassa trattata con iodio e ioduro di potassio dà luogo a iodoformio. Questi caratteri in accordo al punto di ebollizione rivelano che essa è costituita da alcool essilico e che essilene deve essere il prodotto da cui

proviene formatosi accanto al liquido fluorurato. A confermare questo asserto una porzione del prodotto bollente fra 70° e 90° fu messa a ricadere con sodio metallico per asportare il fluore; dopo circa tre ore di riscaldamento a ricadere il liquido distillato passò a circa 70° mostrandosi tutto costituito da essilene.

Nella reazione adunque tra fluosilicato di argento e ioduro d'essile accanto al fluoruro corrispondente formasi anche dell'essilene; i punti di ebollizione di questi composti essendo molto vicini ne riesce difficile la separazione per distillazione frazionata.

Si pensò allora e con successo di asportare dal miscuglio l'essilene profittando della sua facile reazione con bromo e conseguente formazione di bibromoessano, che per avere un punto di ebollizione piuttosto elevato (198°) ci avrebbe permessa la separazione del composto fluorurato a punto d'ebollizione più basso.

Fu presa allora una certa quantità del prodotto primitivo e trattata con bromo a freddo fino a tanto che questo non venne più scolorato, indi fu distillato in corrente di vapore, raccolto, seccato su cloruro di calcio e infine distillato frazionatamente. Si ottenne con ciò una certa quantità bollente fra 80° e 90° ed una seconda più piccola a 198° sino a 200°. Questo secondo prodotto che non contiene fluore è proprio bibromoessano, proveniente dalla reazione tra bromo ed essilene come si vede dalle analisi seguenti.

Combustione:

Gr. 0,3676 di sostanza diedero gr. 0,4033 di CO_2.
» » » » gr. 0,1585 di H_2O.

	Trovato	Calcolato
C %	29,9	29,5
H	4,7	4,9

Determinazione di bromo col metodo della calce:

Gr. 0,3510 diedero gr. 0,5420 di Ag Br, per cui si calcola:

Bromo % trovato 65,69 Calcolato 65,57

La prima porzione ottenuta bollente fra 80° e 90° venne ulteriormente rettificata sino ad aversi un prodotto che bolle costantemente fra 82° e 86° formato da un liquido leggero grato all'odore, che si solidifica nell'aria liquida e fonde allora a — 104°.

Le analisi di questo fluoruro tentate in canne di vetro chiuse o aperte con cromato di piombo diedero sempre risultati non attendibili: le determinazioni di idrogeno corrispondevano al calcolato, ma la percentuale di carbonio saliva sino al 10 % in più del calcolato. Evidentemente nella combustione del prodotto non tutto il fluore veniva trattenuto dal cromato di

piombo e sotto forma di fluoruro di silicio andava a fissarsi nelle bolle a potassa di Liebig aumentandone il peso.

Bisognò dunque eliminare il vetro e noi abbiamo fatte le combustioni impiegando secondo il metodo di Moissan una canna di rame lunga 95 cc. con dentro un miscuglio di 2 parti di ossido di rame e una parte di ossido di piombo. L'estremità di essa portano aderenti avvolti dei serpentini in piombo dove l'acqua circolando mantiene fredde le parti in cui sono adattati i tappi di sughero col relativo tubo in vetro per il passaggio dei gas. La canna venne prima montata, ossidata e fatta raffreddare, poscia vi si è introdotta la sostanza pesata in bolla di vetro e si è fatta la combustione come d'ordinario.

1ª. — Gr. 0,2111 di sostanza diedero Gr. 0.5272 di CO_2
" " " " " 0.2400 di H_2O
2ª. — Gr. 0.2365 " " Gr. 0.5956 di CO_2
" " " " " 0.2798 di H_2O
3ª. — Gr. 0.3530 " " Gr. 0.8887 di CO_2
" " " " " 0.3913 di H_2O

	I.	II.	III.	Media trovata
C % —	68.54	68.68	68.66	68.62
H % —	12.63	13.14	12.31	12.69

Calcolato in $C_6H_{13}Fl$ C % — 69.23
H % — 12.50

Questi risultati si accordano bene per il fluoruro d'essile $CH_3.(CH_2)_4.CH\,Fl.CH_3$; i tentativi fatti per determinare direttamente il fluore sono riusciti infruttuosi sia col metodo della calce che con quello di Penfild. Ad ogni modo concludendo per preparare il fluoruro di essile secondario si fa reagire il ioduro corrispondente sul fluosilicato di argento o di mercurio che fa lo stesso. Il prodotto oleoso grezzo si tratta con bromo, si rettifica e si raccoglie la porzione bollente a 82°-86°.

Ne fu determinata la densità di vapore col metodo di Meyer impiegando l'acqua come liquido per riscaldare.

1°. Gr. 0.0878 di sostanza hanno dato:

cc. 20.8 di aria a 24° e 757 mm.
Densità calcolata = 53.4

2°. Gr. 0.0950 di sostanza hanno dato:

cc. 24.5 di aria a 23° e 756 mm.
Densità calcolata = 50
Media trovata = 51.7

Questa densità conduce al peso molecolare 103.4 essendo il calcolato 104. Il suo peso specifico a 0° è = 0,819, l'indice di rifrazione per la linea del sodio è = 1.3683 alla temperatura di 26°,2.

Anche nel fluoruro d'essile, come nella benzina sembra che la sostituzione di un atomo d'idrogeno col fluoro abbassi l'indice di rifrazione, mentre i corpi alogeni lo innalzano, quantunque per l'essano non si posseggano dati sicuri.

II. — *Fluoruro d'ottile.*

Se il fluosilicato d'argento si mette a contatto del joduro d'ottile normale nel modo istesso che noi abbiamo descritto per la preparazione del fluoruro d'essile si ha una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore e da evidente formazione di ioduro d'argento e fluoruro di silicio. Il fluosilicato dunque reagisce sul ioduro alcolico e dà luogo alla formazione del corrispondente fluoruro d'ottile. Difatti distillando a vapor d'acqua il contenuto del pallone si ottenne un liquido di marcato odore di funghi che alla prova con acido solforico in tubo da saggio mostrò di contenere del fluoro.

La quantità di fluoruro che si ottiene però in questa reazione è abbastanza piccola rispetto al ioduro impiegato.

Risultati migliori si ottengono impiegando il fluoruro di argento secco.

In un palloncino a distillazione attaccato ad un secondo con dentro del fluoruro d'argento mescolato del vetro pesto abbiamo fatto colare il ioduro d'ottile da un imbuto a rubinetto. La reazione troppo viva dapprima ha bisogno di essere moderata col raffreddamento ma infine poi è bene riscaldare e non appena terminata, distillando si ottiene il liquido incolore fluorurato anzidetto dall'odor di funghi che seccato convenientemente e rettificato bolle tra 130°-134°.

Le combustioni di esso fatte in canna di rame hanno dati i seguenti risultati:

1°. — Gr. 0.2498 di sostanza diedero Gr. 0.6669 di CO_2
" " " " " 0.2872 di H_2O
2°. — Gr. 0.3187 " " " 0.8496 di CO_2
" " " " " 0.3700 di H_2O

	I.	II.	Media trovata
C %	72.77	72.70	72.73
H %	12.77	12.89	12.83

Questi concordano per la formola $C_8 H_{15} Fl$ che ha una percentuale 72.72 di carbonio e 12.88 di idrogeno.

Parimenti in una determinazione della densità di vapore col metodo di Meyer Gr. 0.1743 di sostanza ci spostarono cc. 31.30 di aria alla temperatura di 10°.2 e 763 mm per cui si calcola una densità eguale a 65.12

e un peso molecolare 130.24 concordemente al peso molecolare teorico = 132.

Il suo peso specifico a 0° è 0.798.

In questo caso non si forma ottilene.

Risulta da queste esperienze che possono ottenersi senza difficoltà anche i fluoruri degli alcoli superiori, e che fra essi sono assai più stabili quelli degli alcoli primari; nel caso degli alcoli secondari i fluoruri eliminano facilmente acido fluoridrico per dar luogo alla formazione dell'idrocarburo etilenico, come ha osservato Joung nel caso del ioduro d'isoamile e noi in quello del ioduro d'essile secondario. È anche degno di nota il fatto che il nostro fluoruro d'essile per l'azione del sodio non fornisce diessile, ma perde acido fluoridrico per dare essilene, come è pure notevole la facilità con la quale l'acido solforico, anche a freddo, sposta per così dire l'acido fluoridrico dal fluoruro di essile.

Matematica. — *Sui gruppi di movimenti.* Nota del dott. Siro Medici, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

In una Memoria che è in corso di stampa, negli Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, sui gruppi di rotazioni, cioè sui sottogruppi del gruppo $x_i \frac{\partial f}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial f}{\partial x_i}$ $(i, k = 1, \dots, n \; ; \; i \neq k)$, sono riuscito a determinare tutti i tipi possibili di quei gruppi: voglio ora dare qui, dei risultati ottenuti alcune applicazioni alla teoria dei gruppi di movimenti.

1. Considerato un S_n di elemento lineare

$$(1) \qquad ds^2 = \sum_{ik}^{1 \dots n} a_{ik} \, dx_i \, dx_k \, ,$$

perchè esso ammetta la trasformazione infinitesima

$$(2) \qquad X = \sum_{k}^{1 \dots n} \xi_k \frac{\partial f}{\partial x_k} \, ,$$

dove le ξ son funzioni finite e continue delle $x_1, \dots, x_n$, che hanno derivate prime e seconde, in tutto il campo in cui si considerano, occorre e basta sien verificate l'equazioni di Killing

$$(3) \qquad \sum_{r}^{1 \dots n} \left(\xi_r \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_r} + a_{ir} \frac{\partial \xi_r}{\partial x_k} + a_{kr} \frac{\partial \xi_r}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i, k = 1, \dots, n) \, .$$

Queste sono le equazioni di definizione del gruppo di movimenti ammesso dall'S_n:

tale gruppo può contenere al massimo $\frac{n(n+1)}{2}$ trasformazioni indipendenti e queste in un punto generico possono essere tutto al più del prim'ordine.

2. Per un teorema del prof. Fubini (1) un gruppo di movimenti intransitivi si può ridurre con un opportuno cangiamento di variabili ad un gruppo transitivo su un minor numero di variabili. Inoltre un gruppo semplicemente transitivo, per un teorema del prof. Bianchi (2) si può considerare sempre come un gruppo di movimenti; perciò basterà occuparci dei gruppi una volta transitivi, dei gruppi cioè, che oltre n trasformazioni di ordine zero (nell'origine) contengono ancora delle trasformazioni di 1° ordine.

Di queste trasformazioni di 1° ordine si possono determinare i termini di primo grado. Infatti se supponiamo che le linee coordinate nell'origine sieno ortogonali tra loro a due a due (come possiamo sempre fare) e quindi sia $a_{ik} = 0, 1$ (per $x_1 = \cdots = x_n = 0$) secondochè $i \neq k$ o $i = k$, le (3) ci dicono, che se la trasformazione X è di prim'ordine nell'origine, e per conseguenza le ξ nell'origine stessa son nulle, si deve avere

$$X = \sum_{ik}^{1\ldots n} c_{ik}\left(x_i \frac{\partial f}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \cdots$$

I gruppi che dobbiamo considerare avranno dunque per generatrici $n + s\ (s > 0)$ trasformazioni del tipo

$$P_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} + \cdots (i = 1, \ldots, n), X_l = \sum_{ik}^{1\ldots n} c_{lik}\left(x_i \frac{\partial f}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial f}{\partial x_i}\right) + \cdots (l = 1, \ldots, s),$$

dove le parti tralasciate sono almeno di 1° grado nelle x per le P_i, e di 2° per le X_l (3). Se poniamo

$$\overline{X}_l = \sum_{ik}^{1\ldots n} c_{lik}\left(x_i \frac{\partial f}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial f}{\partial x_i}\right),$$

le trasformazioni così ottenute formano un gruppo di rotazioni. Per determinare dunque tutti i gruppi di movimenti si dovranno considerare tutti i tipi di gruppi di rotazioni su n variabili, tipi, che come ho detto, si deducono immediatamente dai risultati della mia Memoria citata. Presone uno qualunque e sostituitene le rotazioni generatrici al posto delle $\overline{X}_l$, con che le c_{lik} divengono note, si determinino dalle identità Jacobiane tutte le composizioni dei gruppi compatibili con la forma indicata. Si noti per questo, che ciò richiede solo operazioni algebriche, e che sono, per la

(1) Fubini, *Sugli spazii, che ammettono*, ecc. (Ann. di mat., ser. 3ª, vol. III), n. 1.

(2) Bianchi, *Sugli spazii a 3 dimensioni*, ecc. (Memorie della Società It. dei XL, ser. 3ª, tomo II, 1897).

(3) Cfr. Fubini, *Sulla teoria degli spazii, che ammettono un gruppo conforme* (Atti di Torino, vol. 38, 1903), n. 6.

forma stessa delle trasformazioni, note le alternate tra due X, e che delle alternate tra una P ed una X si conosce la parte, che contiene le P stesse. Per ognuna di queste composizioni basterà poi determinare un particolare gruppo, chè gli altri per un teorema dèl Lie (1) saranno tutti simili ad esso. Fatto questo per tutti i possibili tipi dei gruppi di rotazione su n variabili si hanno tutti i tipi possibili dei gruppi di movimenti cercati: ma osserviamo che i gruppi così trovati son tutti effettivamente gruppi di movimenti. Per vederlo basta rammentare un altro teorema del prof. Fubini (2) secondo il quale, perchè un gruppo transitivo si possa considerare come gruppo di movimenti, occorre che quel suo sottogruppo Γ, che lascia fermo un punto A determinato, in cui il gruppo è regolare, trasformi in sè stessa ciascuna quadrica di un sistema di quadriche omotetiche infinitamente vicine ad A. Ora questo è evidente nel nostro caso, quando si prenda per il punto A l'origine. Nel modo detto si trovano dunque tutti e soli i gruppi di movimenti una volta transitivi su n variabili: volendo poi gli elementi lineari degli spazii che li ammettono come gruppi di movimenti, basta integrare le (3) tenendo conto delle condizioni iniziali, che si hanno per le a_{ik}.

3. Come esempio applichiamo il metodo al caso di $n = 4$ (3).

I gruppi di rotazioni possibili su 4 variabili sono i 6 seguenti:

1°) $x_1 p_2 - x_2 p_1 + a(x_3 p_4 - x_4 p_3)$;

2°) $x_1 p_2 - x_2 p_1 \ , \ x_3 p_4 - x_4 p_3$;

3°) $x_1 p_2 - x_2 p_1 \ , \ x_1 p_3 - x_3 p_1 \ , \ x_2 p_3 - x_3 p_2$;

4°) $x_1 p_2 - x_2 p_1 + x_3 p_4 - x_4 p_3 \ , \ x_2 p_4 - x_4 p_2 - x_1 p_3 + x_3 p_1 \ , \ x_1 p_4 - x_4 p_1 + x_2 p_3 - x_3 p_2$;

5°) Il precedente più la rotazione $x_1 p_2 - x_2 p_1 - x_3 p_4 + x_4 p_3$;

6°) Il G_6 totale: $x_i p_k - x_k p_i \ (i, k = 1, \dots, 4 \ ; \ i \neq k)$;

dove

$$p_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (i = 1, \dots, 4).$$

4. Cominciamo dal primo: posto

$$P_i = p_i + \cdots, \qquad X = x_1 p_3 - x_2 p_1 + a(x_3 p_4 - x_4 p_3).$$

Si avrà subito

$$(P_1 X) = P_2 + \alpha X \ , \ (P_2 X) = - P_1 + \beta X \ ,$$
$$(P_3 X) = \alpha P_4 + \gamma X \ , \ (P_4 X) = - \alpha P_3 + \delta X \ .$$

(1) Lie, *Theorie der Transfgr.* Bd. I, pag. 614.

(2) Fubini, *Sugli spazii....*, n. 6.

(3) La ricerca dei gruppi di movimenti ammessi da S_4 è stata compiuta dal Fubini nella Memoria: *Sugli spazii a 4 dimensioni, che ammettono*, ecc. (Ann. di mat., tomo IX, ser. III, 1903), e completata dall'altra Memoria: *Sulla teoria delle forme quadratiche Hermitiane* ecc. (Atti dell'Accad. Gioenia, ser. IV, vol. XVII). Noi facciamo nonostante la ricerca per mostrare la rapidità del metodo proposto.

Prendendo al posto di P_1 e P_2 rispettivamente $P_1 - \beta X$, $P_2 + \alpha X$, si riduce $\alpha = \beta = 0$: se poi $a \neq 0$ nello stesso modo si riduce anche $\gamma = \delta = 0$. Dopo ciò dalle identità Jacobiane tra due P e la X si ha subito, sempre se $a \neq 0$,

$$(P_1 P_2) = KX \quad (P_3 P_4) = K_1 X \quad (P_1 P_3) = (P_1 P_4) = (P_2 P_3) = (P_2 P_4) = 0 .$$

Ed ora scrivendo le identità Jacobiane tra tre delle P si ottiene subito $K = K_1 = 0$: dunque nel caso di $a \neq 0$, si può prendere per il gruppo il gruppo

$$p_1 , p_2 , p_3 , p_4 , x_1 p_2 - x_2 p_1 + a(x_3 p_4 - x_4 p_3) .$$

Ma allora lo spazio ammettendo le trasformazioni p_1 , p_2 , p_3 , p_4 è l'S_4 euclideo (1), ed il gruppo di movimenti considerato non è quello completo ammesso dal gruppo: sicchè si può tralasciare intanto il caso di $a \neq 0$.

Nel caso di $a = 0$, si può supporre come abbiamo detto

$$(P_1 X) = P_2 , (P_2 X) = - P_1 , (P_3 X) = \gamma X , (P_4 X) = \delta X .$$

Dalle identità Jacobiane tra due P e la X vien subito $\gamma = \delta = 0$: scrivendo poi le altre identità Jacobiane si trovano possibili quattro casi

1°) $(P_1 P_2) = 0 \quad (P_1 P_3) = \alpha P_1 , (P_2 P_3) = \alpha P_2 , (P_1 P_4) = \beta P_1 ,$
$(P_2 P_4) = \beta P_2 , (P_3 P_4) = 0 ;$

2°) $(P_1 P_2) = \alpha P_3 + KX , (P_1 P_3) = (P_2 P_3) = (P_1 P_4) =$
$= (P_2 P_4) = (P_3 P_4) = 0 ;$

3°) $(P_1 P_2) = 0 , (P_1 P_3) = \alpha P_1 , (P_2 P_3) = \alpha P_2 ,$
$(P_1 P_4) = (P_2 P_4) = 0 \quad (P_3 P_4) = a P_4 ;$

4°) $(P_1 P_2) = c P_4 , (P_1 P_3) = \alpha P_1 , (P_2 P_3) = \alpha P_2 ,$
$(P_1 P_4) = (P_2 P_4) = 0 \quad (P_3 P_4) = - 2\alpha P_4 .$

Il primo caso però si può comprendere nel terzo; ciò è evidente se $\alpha = 0$; se invece $\alpha \neq 0$, basta sostituire a P_4 la rotazione $P_4 - \frac{\beta}{\alpha} P_3$ per rendere $\beta = 0$.

Nel secondo caso per il gruppo si può prendere il gruppo

$$\left\{1 + \frac{K}{4}(x_1^2 - x_2^2)\right\} p_1 + \frac{K}{2} x_1 x_2 p_2 - \frac{a}{2} x_2 p_3 ,$$

$$\left\{1 + \frac{K}{4}(x_2^2 - x_1^2)\right\} p_2 + \frac{K}{2} x_1 x_2 p_1 + \frac{a}{2} x_1 p_3 ,$$

$$p_3 , p_4 , x_1 p_2 - x_2 p_1 .$$

(1) Bianchi, op. cit, n. 16.

Dall'equazioni di Killing si trova allora per lo spazio corrispondente l'elemento lineare

$$ds^2 = \frac{\left(1+\frac{a^2}{4}x_2^2\right)dx_1^2 - \frac{a}{2}x_1x_2\,dx_1\,dx_2 + \left(1+\frac{a^2}{4}x_2^2\right)dx_2^2}{\left\{1+\frac{K}{4}(x_1^2+x_2^2)\right\}^2} +$$

$$+ a\,dx_3\,\frac{x_1\,dx_2 - x_2\,dx_1}{1+\frac{K}{4}(x_1^2+x_2^2)} + dx_3^2 + dx_4^2 .$$

Il gruppo poi è completo tutte le volte che a e K non son nulli ambedue.

Nel terzo caso per il gruppo si può prendere il seguente

$$p_1\,,\ p_2\,,\ p_4\,,\ p_3 + \alpha(x_1p_1 + x_2p_2) + ax_4p_4\,,\ x_1p_2 - x_2p_1\ ,$$

e per lo spazio corrispondente si trova l'elemento lineare

$$ds^2 = e^{-2\alpha x_3}(dx_1^2 + dx_2^2) + dx_3^2 + e^{-2ax_3}\,dx_4^2 .$$

Il gruppo è completo tutte le volte, che non è $a = \alpha$: in quest'ultimo caso l'S_4 è a curvatura costante ed ammette quindi un G_{10} e non solo un G_4.

Infine nell'ultimo caso per il gruppo si può prendere

$$p_1 - \frac{c}{2}x_2p_4\,,\ p_2 + \frac{c}{2}x_1p_4\,,\ p_3 + \alpha(x_1p_1 + x_2p_2) + 2\alpha x_4p_4\,,\ p_4\,,\ x_1p_2 - x_2p_1\,,$$

e l'elemento lineare dello spazio corrispondente risulta allora

$$ds^2 = e^{-2\alpha x_3}\left\{\left(1+\frac{c^2}{4}x_2^2e^{-2\alpha x_3}\right)dx_1^2 - \frac{c^2}{2}x_1x_2\,e^{-2\alpha x_3}\,dx_1\,dx_2 +\right.$$

$$\left. + \left(1+\frac{c^2}{4}x_1^2e^{-2\alpha x_3}\right)dx_2^2\right\} + c\,a^{-4\alpha_3 x}\,dx_4\,\}x_1\,dx_2 - x_2dx_1\{ +$$

$$+ dx_3^2 + e^{-4\alpha x_3}\,dx_4^2 .$$

Il gruppo è certo completo quando si escluda che sia $c = 0$ o $\alpha = 0$, in caso cui si rientra nei precedenti.

5. Veniamo ora al secondo dei casi enumerati: posto allora

$$P_i = p_i + \cdots\ ,\ X_1 = x_1p_2 - x_2p_1 + \cdots\ ,\ X_2 = x_3p_4 - x_4p_3 + \cdots ,$$

poichè $(X_1X_2) = 0$, si potrà supporre come sopra

$$(P_1X_1) = P_2\,,\ (P_2X_1) = -P_1\,,\ (P_3X_2) = P_4\,,\ (P_4X_2) = -P_3 .$$

Ed ora basta scrivere le solite identità Jacobiane per avere

$$(P_1P_3) = (P_1P_4) = (P_2P_3) = (P_2P_4) = 0\,,\ (P_1P_2) = K_1X_1\,,\ (P_3P_4) = K_2X_2 .$$

Un gruppo di questa composizione è dato dal gruppo

$$\left\{1 - \frac{K_1}{4}(x_1^2 + x_2^2)\right\} p_i + \frac{K_1}{2} x_i (x_1 p_1 + x_2 p_2) \, (i = 1, 2),$$

$$\left\{1 - \frac{K_2}{4}(x_3^2 + x_4^2)\right\} p_i + \frac{K_2}{2} x_i (x_3 p_3 + x_4 p_4) \, (i = 3, 4),$$

$$x_1 p_2 - x_2 p_1 \quad , \quad x_3 p_4 - x_4 p_3 ,$$

L'elemento lineare dello spazio, che lo ammette come gruppo di movimenti, è

$$ds^2 = \frac{dx_1^2 + dx_2^2}{\left\{1 + \frac{K_1}{2}(x_1^2 + x_2^2)\right\}^2} + \frac{dx_3^2 + dx_4^2}{\left\{1 + \frac{K_2}{2}(x_3^2 + x_4^2)\right\}^2} ,$$

ed il gruppo di movimenti è quello completo ammesso dallo spazio, se non è $K_1 = K_2 = 0$.

6. Passiamo al terzo caso: posto allora

$$P_i = p_i + \cdots \, (i = 1, \ldots, 4)$$

$X_1 = x_1 p_2 - x_2 p_1 + \cdots$, $X_2 = x_1 p_3 - x_3 p_2 + \cdots$, $X_3 = x_1 p_3 - x_3 p_1 + \cdots$ si ha

$$(X_1 X_2) = X_3 , (X_2 X_3) = X_1 , (X_3 X_1) = X_2 .$$

Inoltre nel solito modo si potrà supporre

$$(P_1 X_1) = P_2 , (P_1 X_3) = P_3 , (P_2 X_1) = - P_1 + a X_2 + b X_3 .$$

Poichè se al posto di P_1, e P_2 si prendono rispettivamente $P_1 + \alpha X_2 + \beta X_3$, e $P_2 - \alpha X_3 + \beta X_2$ le formule precedenti non cambiano, si potrà anche supporre

$$(P_1 X_1) = a_1 X_2 + a_2 X_3 .$$

Scrivendo ora le identità Jacobiane tra una delle P_1 , P_2 , P_3 e due delle X, si trova

$$a = b = a_1 = a_2 = 0$$

e quindi

$$(P_2 X_1) = - P_1 , (P_1 X_2) = 0 ,$$

ed anche

$$(P_2 X_2) = P_3 , (P_3 X_2) = - P_2 , (P_3 X_3) = - P_1 , (P_3 X_1) = (P_2 X_3) = 0 .$$

Ponendo poi (come certo si può fare col prendere convenientemente la P_4):

$$(P_4 X_1) = \alpha X_1 , (P_4 X_2) = \beta X_1 + \gamma X_2 ,$$

e scrivendo le identità Jacobiane tra P_4 e due delle X si ha subito

$$\alpha = \beta = \gamma = 0 \quad \text{e} \quad (P_4 X_1) = (P_4 X_2) = (P_4 X_3) = 0 .$$

Dalle tre equazioni

$$((P_1 P_2) X_2) = (P_1 P_3) , ((P_2 P_3) X_1) = - (P_1 P_3) , ((P_1 P_3) X_3) = 0 ,$$

viene subito

$$(P_1 P_3) = a P_2 + K X_3 .$$

Ma prendendo al posto di P_1 , P_2 , P_3 rispettivamente $P_1 - \frac{a}{2} X_2 , P_2 + \frac{a}{2} X_3$, $P_3 - \frac{a}{2} X_1$ si rende $a = 0$ senza alterare le altre formule, dopo di che si ha subito

$$(P_1 P_2) = K X_1 , (P_2 P_3) = K X_2 , (P_1 P_3) = K X_3 .$$

Scrivendo le identità con P_4 si trova anche

$$(P_1 P_4) = (P_2 P_4) = (P_3 P_4) = 0 .$$

Un gruppo con la composizione trovata è il gruppo

$$P_i = \left\{ 1 - \frac{K}{4} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \right\} p_i + \frac{K}{2} x_i (x_1 p_1 + x_2 p_2 + x_3 p_3) , (i = 1 , 2 , 3)$$

$$P_4 = p_4 ;$$

$$X_1 = x_1 p_2 - x_2 p_1 \quad , \quad X_2 = x_2 p_3 - x_3 p_2 \quad , \quad X_3 = x_1 p_3 - x_3 p_1 .$$

Lo spazio che lo ammette come gruppo di movimenti, ha per elemento lineare

$$ds^2 = \frac{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}{\left\{ 1 + \frac{K}{4} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \right\}^2} + dx_4^2 ,$$

ed oltre quelle non ammette altre trasformazioni, a meno che sia $K = 0$.

7. Nel quarto caso si avrà

$$P_i = p_i + \cdots (i = 1 , \ldots , 4) , X_1 = x_1 p_2 - x_2 p_1 + x_3 p_4 - x_4 p_3 + \cdots ,$$
$$X_2 = x_2 p_4 - x_4 p_2 - x_1 p_3 + x_3 p_1 + \cdots ,$$
$$X_3 = x_1 p_4 - x_4 p_1 + x_2 p_3 - x_3 p_2 + \cdots$$

con

$$(X_1 X_2) = 2 X_3 \quad , \quad (X_2 X_3) = 2 X_1 \quad , \quad (X_3 X_1) = 2 X_2 .$$

Si potrà supporre allora

$$(P_1 X_1) = P_2 \quad , \quad (P_1 X_2) = - P_3 \quad , \quad (P_1 X_3) = P_4 .$$

Se poi è

$$(P_2 X_1) = - P_1 + \alpha X_1 + \beta X_2 + \gamma X_3 ,$$

pur di prendere al posto di P_1 , P_2 , P_3 , P_4 ordinatamente

$$P_1 - \alpha X_1 + \frac{\beta}{3} X_2 + \frac{\gamma}{3} X_3 , P_2 - \frac{2\beta}{3} X_3 + \frac{2\gamma}{3} X_2 ,$$

$$P_3 + 2\alpha X_3 + \frac{2\gamma}{3} X_2 , P_4 + 2\alpha X_2 - \frac{2\beta}{3} X_1 ,$$

senza alterare le altre formule si rende $\alpha = \beta = \gamma = 0$. Dopo ciò viene facilmente dalle identità Jacobiane

$$(P_2 X_2) = P_4 , (P_2 X_3) = P_3 , (P_3 X_1) = P_4 , (P_3 X_2) = P_1 , (P_3 X_3) = - P_2$$
$$(P_4 X_1) = - P_3 , (P_4 X_2) = - P_2 , (P_4 X_3) = - P_1 .$$

Ma in tal caso si ha per es. $((P_1 P_2) X_1) = 0$ onde $(P_1 P_2) = a X_1$; analogamente $(P_1 P_3) = b X_2$, $(P_1 P_4) = c X_3$, $(P_2 P_3) = d X_3$, $(P_2 P_4) = e X_2$, $(P_3 P_4) = f X_1$. Basta ora scrivere le identità tra tre P per trovare $a = b = c = d = e = f = 0$; perciò potendo porre $P_i = p_i$, lo spazio, che ammette un tal gruppo è l'Euclideo. Questo caso si può dunque tralasciare.

8. Nel quinto caso oltre le 7 trasformazioni del numero precedente ce n'è un'ottava, cioè

$$X_4 = x_1 p_2 - x_2 p_1 - x_3 p_4 + x_4 p_3 + \cdots ,$$

essendo $(X_i X_4) = 0$ $(i = 1 , 2 , 3)$.

Come nel caso precedente ci si può ridurre al caso, che sia

$$(P_1 X_1) = P_2 , (P_1 X_2) = - P_3 , (P_1 X_3) = P_4 , (P_2 X_1) = - P_1 ,$$

dopo di che si trova facilmente

$$(P_2 X_2) = P_4 , (P_2 X_3) = P_3 , (P_3 X_1) = P_4 , (P_3 X_2) = P_1$$
$$(P_3 X_3) = - P_2 , (P_4 X_1) = - P_3 , (P_4 X_2) = - P_2 , (P_4 X_3) = - P_1 .$$

Dalle due equazioni

$$((P_1 X_4) X_1) = (P_2 X_4) \quad , \quad ((P_2 X_4) X_1) = - (P_1 X_4)$$

viene

$$(((P_1 X_4) X_1) X_1) = - (P_1 X_4) ,$$

e perciò

$$(P_1 X_4) = - P_2 .$$

Analogamente

$$(P_2 X_4) = - P_1 , (P_3 X_4) = - P_4 , (P_4 X_3) = - P_3 .$$

Ora avendosi $((P_1 P_2) X_1) = 0$ se ne ricava

$$(P_1 P_2) = a_1 X_1 + b_1 X_4 ;$$

ed analogamente si ha

$$(P_1 P_3) = a_2 X_2 + b_2 X_4 , (P_1 P_4) = a_3 X_3 + b_3 X_4 , (P_2 P_3) = a_4 X_3 + b_4 X_4 ,$$
$$(P_2 P_4) = a_5 X_2 + b_5 X_4 , (P_3 P_4) = a_6 P_1 + b_6 P_6 .$$

Dalle identità tra P_1 , P_3 , X_4 e P_1 , P_4 , X_4 si ricava

$$a_3 = a_4 \quad , \quad a_1 = - a_5 \quad , \quad b_3 = b_4 \quad , \quad b_1 = - b_5$$

e da quella tra P_1 , P_2 , X_2 ed analoghe

$$a_1 = a_3 = - a_2 = a_6 \quad b_2 = b_3 = 0 \quad b_1 = - b_6 :$$

sicchè si può porre

$$(P_1 P_2) = a X_1 + b X_4 , (P_1 P_3) = - a X_2 , (P_1 P_4) = a X_3 , (P_2 P_3) = a X_3$$
$$(P_2 P_4) = a X_2 , (P_3 P_4) = a X_1 - b X_4 .$$

Dopo di che, per es., l'identità tra P_1, P_2, P_3 dà

$$b = 3a.$$

Un gruppo della composizione scritta è il seguente:

$$P_1 = \{1 - a(x_1^2 - x_2^2)\}\, p_1 - 2a x_1 x_2 p_2 - a(x_1 x_3 + x_2 x_4)\, p_3 - \\ - a(x_1 x_4 - x_2 x_3)\, p_4 ;$$

$$P_2 = \{1 - a(x_2^2 - x_1^2)\}\, p_2 - 2a x_1 x_2 p_1 + a(x_1 x_4 x_2 x_3)\, p_3 - \\ - a(x_1 x_3 + x_2 x_4)\, p_4 ;$$

$$P_3 = \{1 - a(x_3^2 - x_4^2)\}\, p_3 - 2a x_3 x_4 p_3 - a(x_1 x_3 + x_2 x_4)\, p_1 + \\ + a(x_1 x_4 - x_2 x_3)\, p_2 ;$$

$$P_4 = \{1 - a(x_4^2 - x_3^2)\}\, p_4 - 2a x_3 x_4 p_3 - - a(x_1 x_4 - x_2 x_3)\, p_1 - \\ - a(x_1 x_3 + x_2 x_4)\, p_2 ;$$

$$X_1 = x_1 p_2 - x_2 p_1 + x_3 p_4 - x_4 p_3 ; \quad X_2 = x_2 p_4 - x_4 p_2 - x_1 p_3 + x_3 p_1 ;$$

$$X_3 = x_1 p_4 - x_4 p_1 + x_2 p_3 - x_3 p_2 ; \quad X_4 = x_1 p_2 - x_2 p_1 - x_3 p_4 + x_4 p_3 ;$$

Lo spazio, che lo ammette ha per elemento lineare

$$ds^2 = \frac{\{1 - a(x^2_3 + x^2_4)\}\,(dx^2_1 + x^2_2) + \{1 - a(x^2_1 + x^2_2)\}(dx^2_3 + dx^2_4) + }{\{1 - a(x^2_1 + x^2_2 + x^2_3 + x^2_4)\}^2}$$

$$\frac{+ 2a(x_1 x_4 + x_2 x_3)\,(dx_1 dx_4 + dx_2 dx_3) + 2a(x_1 x_3 - x_2 x_4)\,(dx_1 dx_3 - dx_2 dx_4)}{\{1 - a(x^2_1 + x^2_2 + x^2_3 + x^2_4)\}^2},$$

e non ammette altre trasformazioni, fuorchè nel caso $a = 0$.

9. Infine nell'ultimo caso, l'S_4 è, come è ben noto, a curvatura costante, e per il gruppo e per l'elemento lineare si possono prendere i seguenti

$$P_i = \left\{1 - \frac{K}{4}(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2)\right\} p_i + \frac{K}{2} x_i (x_1 p_1 + x_2 p_2 + x_3 p_3 + x_4 p_4),$$

$$x_i p_k - x_k p_i \quad (i, k = 1, \ldots, 4)$$

$$ds^2 = \frac{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 + dx_4^2}{\left\{1 + \frac{K}{4}(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2)\right\}^2}.$$

Meccanica. — *Sul moto di un cilindro indefinito in un liquido viscoso.* Nota del prof. G. Picciati, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

Nella Memoria (1) « *On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums* » lo Stokes, insieme ad altri problemi, ha trattato anche quello del moto oscillatorio lento di un cilindro indefinito in una massa illimitata di fluido viscoso, in direzione perpendicolare al suo asse. Passando poi a considerare il moto traslatorio, egli ha inoltre dimostrato che in questo caso del cilindro, a differenza di quanto avviene per la sfera, non esiste un regime stazionario, in cui il cilindro si muova con

(1) Math. and Phys. Papers, t. III. Cambridge, 1901.

velocità costante, perpendicolarmente al proprio asse, ed il liquido rimanga in quiete a distanza infinitamente grande dal cilindro.

Lo studio del regime variabile non è affrontato dallo Stokes. Esso si può effettuare, in modo generale, con un procedimento simile a quello da me seguito nel problema analogo relativo alla sfera. Anche in questo caso l'equazione da cui dipende la funzione di corrente si può ricondurre a quella della propagazione del calore in un filo.

Determinato il moto provocato nel fluido dalla traslazione del cilindro, quando si supponga la traslazione uniforme, e che sia trascorso un tempo indefinitamente grande, a partire dall'istante iniziale, si giunge a questo resultato, già previsto dallo Stokes (1) con felice intuizione fisica.

Tutta la massa del liquido finisce per essere trascinata dal cilindro, assumendo un moto traslatorio con la velocità stessa del cilindro, come se facesse corpo con lui. Il fenomeno è analogo a quello che si produce nel moto traslatorio stazionario (trasversale) di un piano indefinitamente esteso al di sopra di un liquido, pure indefinitamente esteso e pronfondo al di sotto del piano (2).

La resistenza diretta a cui è soggetto il cilindro nel suo moto, quando è raggiunto questo stato limite, è naturalmente nulla come nel caso del piano; se ne ha la conferma nell'espressione facilmente calcolabile della resistenza, quando in essa si supponga $t = \infty$.

1. Si consideri un cilindro circolare indefinito di raggio a, immerso in un liquido pure indefinito, viscoso, incomprimibile, di densità ϱ ed attrito interno k. Il cilindro sia dotato di moto traslatorio, un punto generico del suo asse descrivendo una retta, a lui perpendicolare, con la velocità $V(t)$. Supporremo che il moto del liquido avvenga, anche inizialmente, in piani normali all'asse del cilindro e sia lo stesso per tutti; ipotesi che riduce il problema a due dimensioni.

Preso per piano xy un piano normale all'asse del cilindro, e per asse x la retta secondo cui si muove il centro del cerchio sezione, le equazioni del moto « lento » provocato nel liquido sono (3)

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial x}\left(U - \dfrac{p}{\varrho}\right) + \nu \nabla_u^2 , \\ \dfrac{\partial v}{\partial t} = \dfrac{\partial}{\partial y}\left(U - \dfrac{p}{\varrho}\right) + \nu \nabla_v^2 , \end{cases}$$

$$(2)\qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 ,$$

essendo uv le componenti della velocità di una generica particella fluida

(1) Mem. cit., pag. 64.

(2) Vedi Brillouin, *Leçon sur la viscosité des liquides et des gaz*, pag. 50.

(3) Vedi Stokes, Mem. cit., pag. 38.

relative agli assi fissi xy, U il potenziale delle forze a cui il liquido è soggetto, p la pressione, e $\nu = \frac{k}{\varrho}$ il coefficiente cinematico di viscosità. Gli sforzi specifici sono determinati dalle note formole

$$(3) \qquad \begin{cases} X_x = p - 2k\dfrac{\partial u}{\partial x} \quad , \quad Y_y = p - 2k\dfrac{\partial v}{\partial y} \\ X_y = Y_x = -k\left(\dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x}\right). \end{cases}$$

Le equazioni (1) sono riferite ad assi fissi; riferiamoci invece ad assi passanti per il centro del cerchio della generica sezione considerata, e sia ξ la distanza di esso dall'origine fissa al tempo t.

Seguitando a chiamare xy le coordinate dei punti riferite al centro del cerchio come origine, essendo $u = f(x + \xi, y, t)$ sarà

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \xi}V(t) = \frac{\partial f}{\partial t}$$

giacchè, per essere il moto lento, il secondo termine deve essere trascurato.

Le (1) conservano quindi la stessa forma siano esse riferite ad assi fissi o mobili coll'origine nel centro del cerchio.

Se ψ indica la funzione di corrente, è

$$(4) \qquad u = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad , \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x};$$

quindi l'eliminazione della $U - \frac{p}{\varrho}$ fra le (1) dà per ψ l'equazione

$$(5) \qquad \nabla^2\left(\nu\nabla^2 - \frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0.$$

Riferendoci nel piano xy alle coordinate polari r, ϑ siano R, Θ le componenti della velocità secondo r, ϑ, nel senso in cui crescono gli argomenti: avremo

$$(6) \qquad R = \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \qquad \Theta = -\frac{\partial \psi}{\partial r}.$$

Supponiamo che il liquido aderisca alla superficie del cilindro; allora la velocità del fluido dovrà essere, per $r = a$, uguale a quella dei punti della superficie cilindrica, mentre all'infinito il liquido deve rimanere in quiete. Questo dà per la ψ le condizioni limiti

$$(7) \qquad \begin{cases} \left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)_{r=a} = V(t)\cos\vartheta \quad , \quad \left(\dfrac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=a} = V(t)\operatorname{sen}\vartheta, \\ \left(\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)_{r=\infty} = 0 \qquad\quad , \quad \left(\dfrac{\partial \psi}{\partial r}\right)_{r=\infty} = 0, \end{cases}$$

a cui deve aggiungersi quella relativa allo stato iniziale.

Si rende il problema indipendente da ϑ ponendo

$$\psi = \operatorname{sen}\vartheta\, f(r,t), \tag{8}$$

ed assoggettando la f a soddisfare l'equazione

$$\Omega\left(\nu\Omega - \frac{\partial}{\partial t}\right) f = 0 \tag{9}$$

con $\Omega f = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{f}{r^2}$. La condizione iniziale sarà, a norma della (8), della forma

$$(f)_{t=0} = \chi(r). \tag{10}$$

Complessivamente, avendo riguardo alle (7), si hanno per la f le seguenti condizioni ai limiti

$$\begin{cases} (f)_{r=a} = a\mathrm{V}(t) \quad , \quad \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r=a} = \mathrm{V}(t), \\ \left(\frac{f}{r}\right)_{r=\infty} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{r=\infty} = 0, \\ (f)_{t=0} = \chi(r). \end{cases} \tag{11}$$

Ammessa l'aderenza completa del liquido alla superficie del cilindro le (11), valendo anche per $t = 0$, danno

$$\begin{cases} \chi(a) = a\mathrm{V}(0) \quad , \quad \left(\frac{d\chi}{dr}\right)_{r=a} = \mathrm{V}(0), \\ \left(\frac{\chi}{r}\right)_{r=\infty} = 0 \quad , \quad \left(\frac{d\chi}{dr}\right)_{r=\infty} = 0. \end{cases} \tag{12}$$

Si verifica facilmente [1] che si soddisfa alla (9) prendendo

$$f = \frac{1}{r}\int_a^r \alpha f_2(\alpha, t)\, d\alpha + \frac{\omega(t)}{r} + r\sigma(t) \tag{13}$$

quando si riguardi f_2 integrale dell'equazione

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = \nu\left(\frac{\partial^2 f_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial f_2}{\partial r}\right), \tag{14}$$

e si indichino con $\omega(t), \sigma(t)$ funzioni arbitrarie di t. Le condizioni limiti (11) divengono

$$\frac{\omega(t)}{a} + a\sigma(t) = a\mathrm{V}(t) \quad , \quad (f)_{r=a} - \frac{\omega(t)}{a^2} + \sigma(t) = \mathrm{V}(t),$$

$$\left(\frac{1}{r^2}\int_a^r \alpha f_2\, d\alpha + \frac{\omega}{r^2} + \sigma\right)_{r=\infty} = 0 \quad , \quad \left(-\frac{1}{r^2}\int_a^r \alpha f_2\, d\alpha + f_2 - \frac{\omega}{r^2} + \sigma\right)_{r=\infty} = 0,$$

$$\frac{1}{r}\int_a^r \alpha (f_2)_{t=0}\, d\alpha + \frac{\omega(0)}{r} + r\sigma(0) = \chi(r).$$

[1] Con lo stesso procedimento seguito nel caso della sfera: vedi Rend. Acc. Lincei, 16 giugno 1907.

Vi si ottempera prendendo

$$\sigma(t) = 0 \quad , \quad \omega(t) = a^2 \, \mathrm{V}(t)$$

ed imponendo ad f_2 le condizioni

$$(15) \qquad (f_2)_{r=a} = 2\mathrm{V}(t) \quad , \quad (f_2)_{t=0} = \frac{d\chi}{dr} + \frac{\chi}{r} \quad , \quad (f_2)_{r=\infty} = 0 .$$

Riepilogando si ha per la funzione di corrente

$$(16) \qquad \psi = \operatorname{sen} \vartheta \left\{ \frac{1}{r} \int_a^r \alpha f_2(\alpha , t) \, d\alpha + \frac{a^2 \mathrm{V}(t)}{r} \right\} ,$$

essendo f_2 l'integrale della (14) caratterizzato dalle (15); il problema è quindi ricondotto alla determinazione della f_2.

Seguendo il criterio delle approssimazioni successive poniamo

$$(17) \qquad f_2 = \sum_0^\infty \varphi_n ,$$

e determiniamo φ_0 mediante l'equazione

$$(18) \qquad \frac{\partial \varphi_0}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial r^2}$$

con le condizioni limiti

$$(19) \qquad (\varphi_0)_{r=a} = 2\mathrm{V}(t) \quad , \quad (\varphi_0)_{t=0} = \frac{d\chi}{dr} + \frac{\chi}{r} \quad , \quad (\varphi_0)_{r=\infty} = 0 ,$$

ed una generica φ_n mediante

$$(20) \qquad \frac{\partial \varphi_n}{\partial t} = \nu \left(\frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial r} \right)$$

con le condizioni

$$(21) \qquad (\varphi_n)_{r=a} = 0 \quad , \quad (\varphi_n)_{t=0} = 0 \quad , \quad (\varphi_n)_{r=\infty} = 0 .$$

Si verifica ovviamente che nel campo, relativo alle variabili r , t, in cui la serie (17) è convergente, la sua somma fornisce la soluzione della (14) caratterizzata dalle (15). Le (18), (20) coincidendo con l'equazione della propagazione del calore in un filo, si può assegnare l'espressione di φ_0 e delle φ_n in base alle rispettive condizioni limiti: si ha [1]

$$(22) \qquad 2\sqrt{\pi} \, \varphi_0(r , t) = \int_a^\infty \left(\frac{d\chi}{d\beta} + \frac{\chi}{\beta} \right) (u_1)_{\tau=0} \, d\beta - 4\nu \int_0^t \mathrm{V}(\tau) \frac{\partial u_2}{\partial r} \, d\tau ,$$

$$(23) \qquad 2\sqrt{\pi} \, \varphi_n(r , t) = \nu \int_a^\infty d\beta \int_0^t \frac{1}{\beta} \frac{\partial \varphi_{n-1}(\beta , \tau)}{d\beta} \, u_1 \, d\tau =$$

$$= \nu \int_\sigma \frac{1}{\beta} \frac{\partial \varphi_{n-1}(\beta , \tau)}{\partial \beta} \, u_1 \, d\sigma ,$$

[1] Vedi: Rend. Acc. Lincei, 5 maggio 1907.

indicando σ il campo $(\alpha, \infty), (0, t)$ relativo alle variabili β, τ ed essendo

$$(24) \qquad u_1 = \frac{e^{\frac{-(\beta-r)^2}{4\nu(t-\tau)}} - e^{\frac{-(\beta-2a+r)^2}{4\nu(t-\tau)}}}{\sqrt{\nu(t-\tau)}}, \qquad u_2 = \frac{e^{\frac{-(r-a)^2}{4\nu(t-\tau)}}}{\sqrt{\nu(t-\tau)}}.$$

Si prendano ora a considerare le

$$(25) \qquad \omega_n(r, t) = \frac{1}{r}\frac{\partial \varphi_{n-1}(r, t)}{\partial r},$$

per le quali si ha dalla (23) per $n \geq 2$

$$(26) \qquad \omega_n(r, t) = \frac{\nu}{2r\sqrt{\pi}} \int_\sigma \omega_{n-1}(\beta, \tau) \frac{\partial u_1}{\partial r} d\sigma,$$

mentre la (22) da per ω_1

$$(27) \qquad \omega_1(r, t) = \frac{1}{2r\sqrt{\pi}} \left\{ \int_a^\infty \left(\frac{d\chi}{d\beta} + \frac{\chi}{\beta}\right) \left(\frac{\partial u_1}{\partial r}\right)_{\tau=0} d\beta - 4\nu \int_0^t V(\tau) \frac{\partial^2 u_2}{\partial r^2} d\tau \right\}.$$

Relativamente alla funzione χ, la quale dipende soltanto dalle condizioni iniziali, e che è già soggetta alle condizioni (12), facciamo ora una ipotesi complementare, cioè che $\frac{d}{dr}\left(\frac{d\chi}{dr} + \frac{\chi}{r}\right)$ si annulli d'ordine superiore al primo al crescere indefinito di r. È facile allora dimostrare che le ω sono integrabili, insieme ai loro quadrati e quarte potenze, nel campo σ, per t qualunque variabile da 0 a T, essendo T un valore prefissato a piacere.

Trasformiamo intanto la ω_1: si osservi che

$$\frac{\partial u_2}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial^2 u_2}{\partial r^2} = 0$$

e che per le (12) è

$$\left(\frac{d\chi}{d\beta} + \frac{\chi}{\beta}\right)_{\beta=a} = 2V(0);$$

avendosi inoltre

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial r}\right)_{\tau=0} = -\frac{\partial u_1'}{\partial \beta}$$

con

$$(28) \qquad u_1' = \frac{1}{\sqrt{\nu t}} \left\{ e^{\frac{-(\beta-r)^2}{4\nu t}} + e^{\frac{-(\beta-2c+r)^2}{4\nu t}} \right\}$$

otteniamo dalla (27) con integrazione per parti

$$(27)' \qquad \omega_1(r, t) = \frac{1}{2r\sqrt{\pi}} \left\{ \int_a^\infty \frac{d}{d\beta}\left(\frac{d\chi}{d\beta} + \frac{\chi}{\beta}\right) u_1' d\beta - 4 \int_0^t V'(\tau) u_2 d\tau \right\}.$$

La ω_1 per $t=0$ si riduce ad $\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{d\chi}{dr}+\frac{\chi}{r}\right)$, quindi sussiste certamente, per $t=0$, la proprietà asserita. Consideriamo $t>0$: nell'espressione (27)′ di ω_1 è inutile considerare le parti che si annullano (esponenzialmente) al crescere indefinito di r, perciò, ricordando le espressioni di u_1' ed u_2, ci si può limitare a considerare la parte

$$\omega_1' = \frac{1}{2r\sqrt{\pi}}\int_a^\infty \frac{d}{d\beta}\left(\frac{d\chi}{d\beta}+\frac{\chi}{\beta}\right)\frac{e^{\frac{-(\beta-r)^2}{4\nu t}}}{\sqrt{\nu t}}\,d\beta\,.$$

Per l'ipotesi complementare ammessa sarà lecito porre

$$\frac{d}{d\beta}\left(\frac{d\chi}{d\beta}+\frac{\chi}{\beta}\right)=\frac{\eta(\beta)}{\beta^{1+h}}\,,$$

designando h un numero positivo ed η una funzione di β che resta finita (minore in valore assoluto di una certa costante L) comunque vari β da a ad ∞; avremo quindi

$$\omega_1' = \frac{1}{2r\sqrt{\pi\nu t}}\int_a^\infty \frac{\eta(\beta)}{\beta^{1+h}}\,e^{\frac{-(\beta-r)^2}{4\nu t}}\,d\beta\,.$$

Scindiamo l'intervallo di integrazione in due: da a ad r e da r ad ∞; si ha

$$\omega_1' = \frac{1}{2r\sqrt{\pi\nu t}}(\mathrm{I}+\mathrm{J})$$

ponendosi

$$\mathrm{I}=\int_a^r \frac{\eta(\beta)}{\beta^{1+h}}\,e^{\frac{-(\beta-r)^2}{4\nu t}}\,d\beta=\int_0^{r-a}\frac{\eta(r-\lambda)}{(r-\lambda)^{1+h}}\,e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\,d\lambda\,,$$

$$\mathrm{J}=\int_r^\infty \frac{\eta(\beta)}{\beta^{1+h}}\,e^{\frac{-(\beta-r)^2}{4\nu t}}\,d\beta=\int_0^\infty \frac{\eta(r+\lambda)}{(r+\lambda)^{1+h}}\,e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\,d\lambda\,.$$

Applicando ad I, J il primo teorema della media potremo anche scrivere

$$\mathrm{I}=\eta'\int_0^{r-a}\frac{e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\,d\lambda}{(r-\lambda)^{1+h}}\,,$$

$$\mathrm{J}=\eta''\int_0^\infty\frac{e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\,d\lambda}{(r+\lambda)^{1+h}}\,,$$

dove η', η'' designano due valori certo inferiori ad L, per la proprietà sopra detta della funzione η.

Nell'integrale $\int_0^{r-a} \frac{e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda}{(r-\lambda)^{1+h}}$ la funzione sotto il segno è il prodotto di due fattori: uno, $e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}$, è costantemente decrescente nell'intervallo di integrazione, l'altro, $\frac{1}{(r-\lambda)^{1+h}}$, costantemente crescente.

Scindendo l'intervallo $(0, r-a)$ nei due $\left(0, \frac{r-a}{2}\right)$, $\left(\frac{r-a}{2}, r-a\right)$ ed applicando la formola di Weierstrass potremo scrivere

$$I_1 = \int_0^{\frac{r-a}{2}} \frac{e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda}{(r-\lambda)^{1+h}} = \frac{1}{r^{1+h}} \int_0^{\varepsilon} e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda + \frac{1}{\left(\frac{r+a}{2}\right)^{1+h}} \int_{\varepsilon}^{\frac{r-a}{2}} e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda,$$

$$I_2 = \int_{\frac{r-a}{2}}^{r-a} \frac{e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda}{(r-\lambda)^{1+h}} = e^{\frac{-(r-a)^2}{16\nu t}} \int_{\frac{r-a}{2}}^{\delta} \frac{d\lambda}{(r-\lambda)^{1+h}} + e^{\frac{-(r-a)^2}{4\nu t}} \int_{\delta}^{r-a} \frac{d\lambda}{(r-\lambda)^{1+h}},$$

designando ε, δ due numeri di cui il primo è compreso fra 0 ed $\frac{r-a}{2}$, il secondo fra $\frac{r-a}{2}$ ed $r-a$.

I due integrali che compariscono nell'espressione di I_1 sono certo minori di $\int_0^{\infty} e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda$; quelli che compariscono in I_2 sono entrambi inferiori ad $\frac{1}{ha^h}$.

Possiamo quindi scrivere

$$I_1 = \frac{\eta_1}{r^{1+h}} + \frac{\eta_2}{\left(\frac{r+a}{2}\right)^{1+h}},$$

$$I_2 = \eta_3\, e^{\frac{-(r-a)^2}{16\nu t}} + \eta_4\, e^{\frac{-(r-a)^2}{4\nu t}},$$

designando con $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ funzioni che hanno un limite superiore finito, comunque varino r e t.

Per J, essendo $\frac{1}{(r+\lambda)^{1+h}}$ sempre decrescente, otteniamo analogamente

$$J = \frac{\eta''}{r^{1+h}} \int_0^{\zeta} e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}}\, d\lambda$$

con ζ positivo: l'integrale è minore di $\int_0^\infty e^{\frac{-\lambda^2}{4\nu t}} d\lambda$ e chiamandolo con η_5 avremo pure

$$J = \frac{\eta''}{r^{1+h}} \eta_5 .$$

Dalle formole stabilite resulta così che ω_1', e quindi ω_1, per r grandissimo e t qualunque da 0 a T, si annulla di ordine $2+h$ almeno: sussiste dunque per ω_1 la integrabilità sopra affermata. Una dimostrazione analoga, con poche variazioni, permette di accertare, valendosi della (26), che se $\omega_{n-1} r^{2+h}$ resta finito al crescere indefinito di r lo stesso può dirsi per $\omega_n r^{2+h}$; conseguentemente le ω_n in generale sono integrabili, insieme ai loro quadrati e quarte potenze, nel campo σ.

Stabilita questa proprietà si osservi che essendo in generale $H(r, t)$, $l(r, t)$ due funzioni reali qualunque (finite o no purchè) integrabili insieme ai rispettivi prodotti e quadrati in un'area σ, finita o no, sussiste la diseguaglianza di Schwarz:

$$\left| \int_\sigma H . l . d\sigma \right|^2 \leq \int_\sigma \overline{H}^2 d\sigma . \int_\sigma \overline{l}^2 d\sigma . \tag{29}$$

Poniamo per H il prodotto fg, essendo f, g funzioni integrabili insieme ai loro quadrati e quarte potenze; allora essendo

$$\int_\sigma \overline{f}^2 . \overline{g}^2 d\sigma \leq \left| \sqrt{\int_\sigma \overline{f}^4 d\sigma} \sqrt{\int_\sigma \overline{g}^4 d\sigma} \right|$$

avremo anche

$$\left| \int_\sigma f g l d\sigma \right| \leq \left| \sqrt[4]{\int_\sigma \overline{f}^4 d\sigma} \sqrt[4]{\int_\sigma \overline{g}^4 d\sigma} \sqrt{\int_\sigma \overline{l}^2 d\sigma} \right| . \tag{30}$$

Nell'area σ le ω sono integrabili insieme alle loro potenze; la $\frac{\partial u_1}{\partial r}$ dove diviene infinita, cioè nel punto $\tau = t$, $\beta = r$, lo diviene di ordine $\frac{1}{2}$. Se quindi si indica con p un numero positivo qualunque, minore di $1/4$, sarà $\frac{(t-\tau)^{-p}}{\beta^2}$ integrabile nel campo σ insieme alla sua quarta potenza, e $(t-\tau)^p \beta^2 \frac{\partial u_1}{\partial r}$ lo sarà sino alla seconda potenza per r qualunque ma finito.

Si può allora applicare la diseguaglianza (30) all'espressione

$$2r\sqrt{\pi}\ \omega_n(r, t) = \nu \int_\sigma \omega_{n-1} \cdot \frac{(t-\tau)^{-p}}{\beta^2} \cdot \beta^2 (t-\tau)^p \frac{\partial u_1}{\partial r} d\sigma ,$$

ed otteniamo

$$|2r\sqrt{\pi}\ \omega_n(r, t)| \leq$$

$$\leq \left| \nu \sqrt[4]{\int_\sigma \overline{\omega}_{n-1}^4 d\sigma} \sqrt[4]{\int_\sigma \frac{(t-\tau)^{-4p}}{\beta^8} d\sigma} \sqrt{\beta^4 (t-\tau)^{2p} \left(\frac{\partial u_1}{\partial r} \right)^2 \cdot d\sigma} \right| .$$

I due integrali

$$\int_\sigma \frac{(t-\tau)^{-4p}}{\beta^8}\,d\sigma \quad , \quad \int_\sigma \beta^4 (t-\tau)^{2p}\left(\frac{\partial u_1}{\partial r}\right)^2 d\sigma$$

restano finiti per $t < \mathrm{T}$, $r < \mathrm{R}$ essendo anche R un valore prefissato a piacere, si ha quindi

$$|\omega_n(r\,,t)| \leq \frac{\nu \mathrm{M}}{2r\sqrt{\pi}} \left| \sqrt[4]{\int_\sigma \overline{\omega}^4_{n-1}\,d\sigma} \right| , \tag{31}$$

indicando M una opportuna costante positiva dipendente da T , R ma non dall'indice n.

Per la espressione (27)′ di ω_1 si può prendere la M tale che sia, nel campo considerato per r e t, $|\omega_1(r\,,t)| \leq \dfrac{\nu \mathrm{M}}{2r\sqrt{\pi}}$: allora si riconosce agevolmente che si ha

$$|\omega_n(r\,,t)| \leq \frac{1}{r}\left(\frac{\nu \mathrm{M}}{2\sqrt{\pi}}\right)^n \sqrt[4]{\frac{t^{n-1}}{n-1\,!\,(3a^3)^{n-1}}} . \tag{32}$$

Infatti, supposta verificata per l'indice $n-1$, essa resulta valida anche per il valore successivo. Si può così concludere che la serie

$$\sum_1^\infty \omega_n(r\,,t) = \frac{1}{r}\sum_0^\infty \frac{\partial \varphi_n}{\partial r} \tag{33}$$

è convergente nel campo limitato da $(a\,,\mathrm{R})\,,(0\,,\mathrm{T})$ essendolo quella di termine generale $\dfrac{1}{r}\left(\dfrac{\nu \mathrm{M}}{2\sqrt{\pi}}\right)^n \sqrt[4]{\dfrac{t^{n-1}}{n-1\,!\,(3a^3)^{n-1}}}$.

Ma poichè, come si è già visto, è $\lim\limits_{r=\infty} \omega_n = 0$, si può dire senz'altro che la serie (33) è convergente nel campo limitato da $(a\,,\infty)\,,(0\,,\mathrm{T})$.

Prendiamo ora a considerare

$$\int_\sigma \left[\frac{1}{\beta}\sum_0^\infty \frac{\partial \varphi_n(\beta\,,\tau)}{\partial \beta}\right] u_1\,d\sigma\,;$$

integrando per serie e ricordando la (23) si può asserire che

$$\nu \int_\sigma \left[\frac{1}{\beta}\sum_0^\infty \frac{\partial \varphi_n(\beta\,,\tau)}{\partial \beta}\right] u_1\,d\sigma = 2\sqrt{\pi}\sum_1^\infty \varphi_n(r\,,t)$$

è convergente nel campo in cui lo è la (33), e questa proprietà sussiste per

$$f_2 = \sum_0^\infty \varphi_n(r\,,t)$$

che dà l'integrale della (14) caratterizzato dalle condizioni (15).

L'espressione (16) della funzione di corrente risolve così in modo generale il problema del moto lento provocato nel liquido dalla traslazione del cilindro.

Consideriamo infine il caso particolare in cui V è costante, e proponiamoci di vedere se, al crescere indefinito del tempo, la f_2, e quindi la ψ, ammettono un valore limite, e quale esso sia.

Resulta intanto dall'espressione (22) di φ_0 che $\lim_{t=\infty} \varphi_0 = 2V$: inoltre si ha ora dalla (27)′ che

$$\omega_1(r, t) = \frac{1}{2r\sqrt{\pi}} \int_a^\infty \frac{d}{d\beta}\left(\frac{d\chi}{d\beta} + \frac{\chi}{\beta}\right) u_1' \, d\beta .$$

Per le proprietà già dimostrate della $\omega_1(r, t)$ per r grandissimo e t finito ma qualunque, e per quelle che resultano dalla sua precedente espressione, quando anche si supponga t infinitamente grande, sarà $\omega_1(\beta, \tau)\, u_1$ integrabile, qualunque sia r, in tutto il campo (a, ∞), $(0, t)$ per t grande quanto si vuole. Possiamo dire così che

$$2\sqrt{\pi} \lim_{t=\infty} \varphi_1(r, t) = \nu \int_a^\infty d\beta \int_0^\infty \omega_1(\beta, \tau) \left[\lim_{t=\infty} u_1\right] d\tau = 0$$

ed analogamente in generale $\lim_{t=\infty} \varphi_n = 0$; si ha così

$$\lim_{t=\infty} f_2 = \lim_{t=\infty} \varphi_0 = 2V,$$

e conseguentemente per la funzione di corrente otteniamo

$$\lim_{t=\infty} \psi = \operatorname{sen} \vartheta \left\{ \frac{2V}{r} \int_a^r \alpha \, d\alpha + \frac{a^2 V}{r} \right\} = Vr \operatorname{sen} \vartheta .$$

Questo valore limite non soddisfa alle condizioni all'infinito; esso ci dice che dopo un tempo grandissimo, a partire dall'istante iniziale, le componenti della velocità delle particelle fluide sono, secondo gli assi xy,

$$u = V \quad , \quad v = 0 .$$

Il liquido finisce così per essere trascinato dal cilindro in un moto traslatorio, con la sua stessa velocità, come se facesse corpo con lui.

La resistenza diretta che l'unità di lunghezza del cilindro incontra nel suo moto attraverso il liquido è calcolabile facilmente, nel caso generale, mediante le formole precedentemente stabilite.

Se la traslazione è uniforme, ed il liquido non è soggetto a forze esterne, si verifica che, dopo trascorso un tempo infinitamente grande a partire dall'istante iniziale, la resistenza è nulla; come è naturale che sia quando il liquido si muova come il cilindro stesso.

Fisica. — *Sulla resistenza elettrica di leghe molto resistenti, a temperature molto alte e molto basse* (1). Nota del dott. Guido Niccolai, presentata dal Corrispondente Angelo Battelli.

1. In due Note precedenti pubblicate sui Rendiconti della R. Acc. dei Lincei (2), descrissi il dispositivo sperimentale da me usato per la misura delle resistenze elettriche dei metalli a temperature molto alte e molto basse, e riferii i risultati relativi a nove metalli puri, e cioè l'alluminio, l'argento, il ferro, il magnesio, il nichel, l'oro, il piombo, il platino ed il rame, per i quali tracciai anche le curve della resistenza in funzione della temperetura fra $+400°$ e $-189°$.

Nella presente Nota do relazione delle esperienze fatte su alcune leghe molto resistenti ed oggi molto adoperate nell'elettrotecnica, e sull'oro a diciotto carati; e cioè su: 1° l'argentana, 2° il costantano, 3° la manganina, 4° la nichelina, 5° l'oro a diciotto carati, 6° il rheotano; le quali tutte, eccettuato l'oro, sono della casa A. C. F. Kahlbaum di Berlino, mentre l'oro mi fu fornito dalla ditta Colombo Abramo di Milano.

Anche per queste leghe ho tenuto il medesimo metodo sperimentale, ed ho eseguite le mie ricerche nello stesso intervallo di temperatura come per i metalli puri, e cioè da $-189°$ a $+400°$. Tutti questi nuovi campioni, eccettuato l'oro, erano tirati in fili di circa cinque decimi di millimetro, ed avevano una lunghezza press'a poco di otto metri. L'oro invece era un filo del diametro di trentaquattro centesimi di millimetro ed era lungo circa tre metri.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. Angelo Battelli.

(2) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XVI, serie 5ª, fascicolo 8°, 2° sem. 1907; e vol. XVI, serie 5ª, fascicolo 1°, 2° sem. 1907.

TAVOLA I^a.

Resistenze elettriche specifiche
in unità elettromagnetiche delle seguenti leghe:

Temperature	Argentana	Constantano	Manganina	Nichelina	Oro a 18 carati	Rheotano
400°	31610	44810	38258	38640	14376	48200
375	31541	44810	38340	38635	13625	48200
350	31445	44810	38416	38600	12940	48185
325	31332	44810	38486	38552	12319	48173
300	31184	44810	38553	38470	11777	48090
275	31005	44810	38612	38332	11319	47945
250	30798	44800	38665	38171	10944	47738
225	30578	44790	38704	37988	10617	47480
200	30341	44778	38742	37787	10634	47195
175	30097	44757	38776	37581	10089	46890
150	29857	44725	38808	37393	9860	46575
125	29630	44672	38832	37295	9647	46293
100	29393	44621	38847	37000	9452	45910*
75	29160	44518	38852	36802	9247	45595
50	28925	44405	38855	36605	9018	45278
25	28688	44277	38832	36407	8779	44960
0	28457	44133	38787	36200	8531	44645
— 25	28231	43974	38723	36008	8274	44327
— 50	27995	43808	38640	35798	8017	44000
— 75	27767	43632	38542	35600	7760	43682
— 100	27538	43423	38427	35402	7493	43373
— 125	27303	43205	38304	35207	7238	43040
— 150	27071	42975	38165	35003	6967	42704
— 175	26840	42732	38019	34797	6700	42366
— 189	26718	42604	37937	34692	6546	42198

Prima di sottoporre le leghe alle misure della resistenza elettrica, le ho tutte quante ricotte più volte, portandole gradatamente e lentamente ad una temperatura alquanto superiore alla massima cui mi sono spinto nelle mie ricerche.

2. I risultati sono riportati nella tavola I^a, nella quale i numeri della prima colonna indicano le temperature in gradi centigradi, quelli delle altre i valori delle resistenze elettriche specifiche espresse in unità elettromagnetiche assolute. Nella figura seguente, n. 1, si trovano le curve che danno la resistenza in funzione della temperatura.

Conclusioni.

3. Confrontando le curve della fig. n. 1 con quelle della fig. n. 2 relative ai metalli puri da me studiati (1), si vede subito che le prime hanno

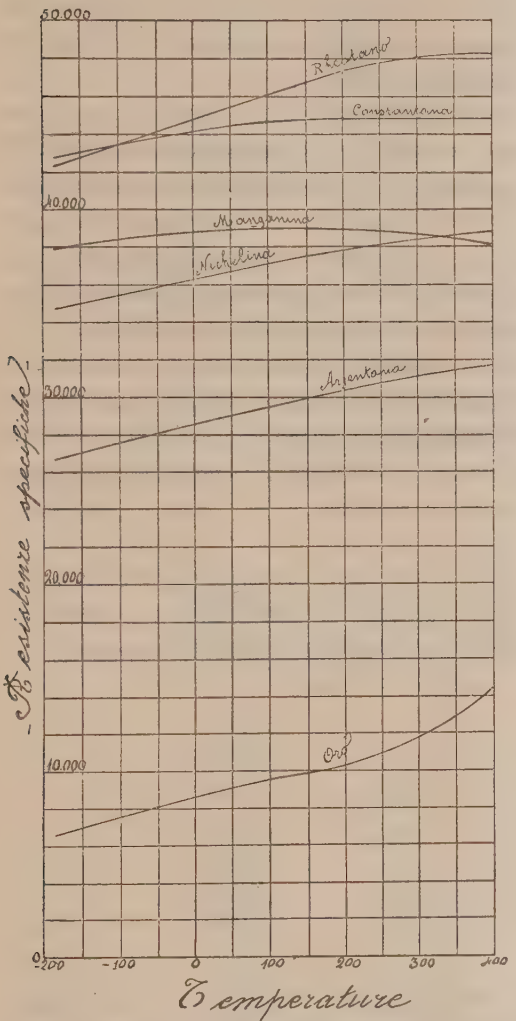


Fig 1.

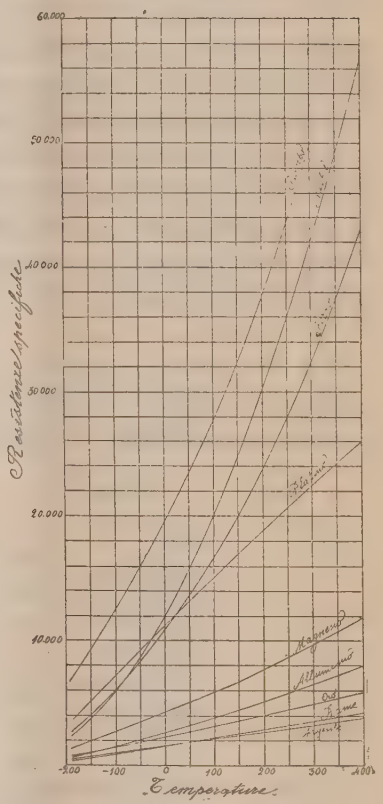


Fig. 2.

in generale un andamento molto diverso da quelle relative ai metalli puri da cui le leghe stesse risultano costituite.

L'argentana, il rheotano e la nichelina dalle più basse temperature a cui mi sono spinto nelle mie ricerche fino a circa + 250° hanno un anda-

(1) Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. XVI, ser. 5ª, fasc. 11°, 1907.

mento quasi perfettamente rettilineo, mentre da + 250° fino a + 400° si pieganotutte, e specialmente il rheotano, verso l'asse delle temperature. Anzi quest'ultimo da + 250° in poi ha una resistenza quasi costante.

Anche il constantano da — 189° a circa + 50° ha un andamento che si avvicina sensibilmente ad una linea retta, mentre da + 50° in poi la sua resistenza cresce molto più lentamente della temperatura, ed anzi da + 250° in poi non subisce più alcuna variazione.

Un comportamento molto diverso da tutte le altre leghe da me studiate è presentato dalla manganina, la quale ha un massimo di resistenza a circa + 50°. Tanto al di sopra quanto al di sotto di questa temperatura la variazione della sua conducibilità è piccolissima; ma coll'avvicinarsi allo zero assoluto aumenta leggermente. Come si ricava anche dai dati numerici riferiti nella superiore tabella, la resistenza che essa presenta alla temperatura dell'aria liquida, è un po' più piccola di quella che offre a + 400°.

Una singolare particolarità nella legge di variazione della resistenza è offerta dalla lega d'oro, la cui curva presenta un flesso ad una temperatura di poco superiore a + 100°. Contrariamente a quanto succede per le altre cinque leghe, per quella d'oro da circa + 250° fino a + 400°, la resistenza cresce molto più rapidamente della temperatura.

4. Se poi si considera per tutte queste leghe il rapporto fra la resistenza che offrono a + 400°, e quella invece che presentano a — 189°, si trovano rispettivamente i valori scritti qui sotto in ordine decrescente:

Sostanze	$\frac{\sigma_{+400}}{\sigma_{-189}}$
Oro	2,196
Argentana	1,183
Rhetoano	1,142
Nichelina	1,114
Costantano	1,052
Manganina	1,008

Come si vede chiaramente i valori di questi rapporti sono molto piccoli e neppure lontanamente confrontabili con quelli relativi ai metalli puri da cui le leghe sono costituite, come indica il seguente specchietto.

Sostanze	$\frac{\sigma_{+400}}{\sigma_{-189}}$
Nichel	26,192
Ferro	16,338
Rame	13,543
Argento	9,002
Oro	8,601

Per il costantano, per esempio, che risulta costituito in parti uguali di rame e nichel, il valore di questo rapporto è circa 20 volte più piccolo di quello competente al nichel e 13 volte minore di quello che spetta al rame. Per la lega d'oro questo rapporto è 4 volte più piccolo che per l'oro puro.

5. Tutte le modificazioni di struttura hanno una sensibile influenza sulla resistenza elettrica delle leghe metalliche, sia talora nel senso di un aumento, sia tal'altra nel senso di una diminuzione.

La ricottura ed il rincrudimento in special modo agiscono non solo sul valore assoluto, ma anche sulla legge di variazione della resistenza elettrica di questi corpi.

La manganina, la nichelina e l'oro a diciotto carati, sono fra le leghe da me studiate quelle che subiscono maggiori variazioni per queste cause.

Per mostrare con evidenza l'effetto che le ricotture successive esercitano su di esse, riporto qui nella tabella II^a i valori delle resistenze elettriche specifiche in unità elettromagnetiche assolute, misurate di 25 in 25 gradi, fra 0° e 300°, per un filo d'oro a diciotto carati appena uscito dalla trafila, poi quando ha subìto quattro rincocimenti e finalmente dopo essere stato ricotto dodici volte.

Tavola II^a.

Temperature	Oro crudo	Oro 4 volte ricotto	Oro 12 volte ricotto
0°	13407	8676	8531
25	13629	8866	8779
50	13796	9059	9018
75	13982	9257	9247
100	14151	9464	9452
125	14288	9666	9647
150	14422	9859	9860
175	14479	10084	10089
200	14485	10340	10334
225	14485	10631	10617
250	14342	11000	10944
275	13720	11417	11319
300	13027	11863	11777

Nella fig. n. 3 non ho riportato se non le curve relative ai due campioni dell'oro crudo e quella relativa al campione che ha subìto quattro sole ricotture, perchè quella corrispondente ad un numero più grande di rincuocimenti è tracciata nella fig. n. 1 assieme a quella delle altre leghe.

Ho fatto anche esperienze per un secondo campione d'oro a diciotto carati, costituito da un altro pezzo del medesimo filo, ed ho trovato che quando era crudo esso presentava una resistenza leggermente più piccola del primo campione, mentre la legge con cui questa variava era press'a poco la stessa, come ben si vede dalla fig. n. 3 in cui si trovano riportate le curve della

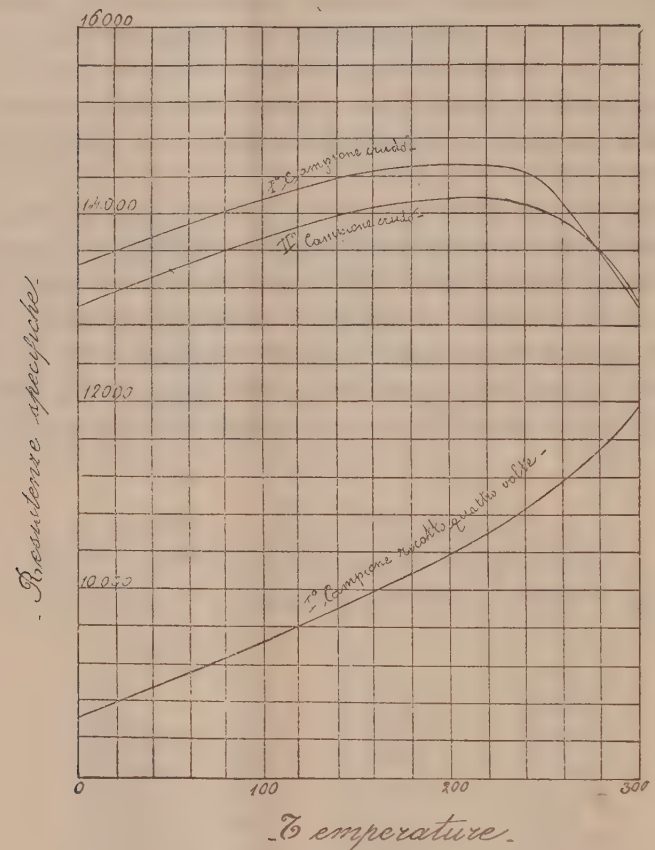


Fig. 3.

resistenza elettrica specifica dei due campioni in funzione della temperatura. Dopo le prime ricotture però queste differenze spariscono assolutamente.

Considerando i valori della resistenza relativi a questa lega, a seconda che essa è cruda e più o meno ricotta, e dall'ispezione delle curve si vede chiaramente come queste azioni abbiano una grande influenza tanto sopra il valore assoluto, quanto sopra la legge di variazione della loro conducibilità colla temperatura.

A mano a mano che aumenta il numero delle ricotture la lega si avvicina sempre più ad un assetto molecolare stabile, tanto che per ulteriori ri-

cocimenti la sua resistenza, e la legge con cui questa varia con la temperatura, rimane la stessa.

6. Una relazione un po' più estesa relativa all'azione della ricottura, della tempera e di alcune azioni meccaniche, sopra la resistenza elettrica di diverse leghe a temperature molto basse e molto alte potrò darla fra non molto.

Fisica. — *La scintilla fra elettrodi roventi* (1). Nota del dott. A. Occhialini, presentata dal Corrisp. A. Battelli.

1. In una Nota precedente (2) ho stabilito che la dispersione negativa dai metalli caldi è dovuta all'emissione degli elettroni dai metalli stessi, e che la dispersione positiva è l'effetto della dissociazione delle molecole gassose incluse nel metallo. In quella Nota ho applicato questi risultati alla spiegazione di un tipo semplice di scarica, quella ad effluvio, ed ho trovato che le conseguenze di queste premesse collimano assai bene coi fatti sperimentali.

Ora mi propongo di considerare ciò che accade quando l'emissione di centri elettrizzati dai metalli caldi venga complicata con la jonizzazione delle molecole gassose per urto; più precisamente mi propongo di studiare le particolarità che presenta la scintilla allorchè scocca fra elettrodi incandescenti. Ciò mi darà il modo di constatare nuovi fatti e di confermare le idee precedentemente espresse sopra il meccanismo di tali dispersioni.

2. Quando una scintilla scocca fra due elettrodi, il riscaldamento di uno pi questi tende a facilitare la scarica sia con l'emissione di joni dall'elettrodo, sia con la rarefazione del gas in conseguenza del suo riscaldamento.

In quanto la facilitazione è dovuta alla rarefazione essa è indipendente dal segno dell'elettrodo riscaldato; invece per ciò che si riferisce all'emissione di joni si hanno condizioni diverse a seconda che l'elettrodo caldo è positivo o negativo.

A questo proposito l'esperienza stabilisce che la facilitazione della scintilla è più grande quando l'elettrodo caldo è negativo, che non quando è positivo.

Per provare ciò ho adoperato due spinterometri A e B (fig. 1) e li ho posti ambedue in derivazione sopra i poli di una macchina elettrica. Questi spinterometri sono identici e sono entrambi costituiti da un elettrodo sferico

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(2) V. Questi Rendiconti .

e da un elettrodo che può essere arroventato per mezzo della corrente elettrica. Quest'ultimo elettrodo è una lastrina di platino piegata ad U e serrata alle sue estremità per mezzo di due pinze di ottone. Queste poi sono fissate a un blocchetto di ebanite e fanno capo a due serrafili che possono mettersi in comunicazione con gli estremi del circuito stradale. In serie con la lastrina da rendersi incandescente ho posto un reostato e un amperometro. In principio ho messo gli elettrodi a filo di platino in comunicazione col polo positivo della macchina elettrostatica, e dopo avere arroventato il filo di uno degli spinterometri, per es. di A, ho disposto le cose in modo che la scintilla passasse solamente nell'altro spinterometro B. Fatto questo, mantenendo

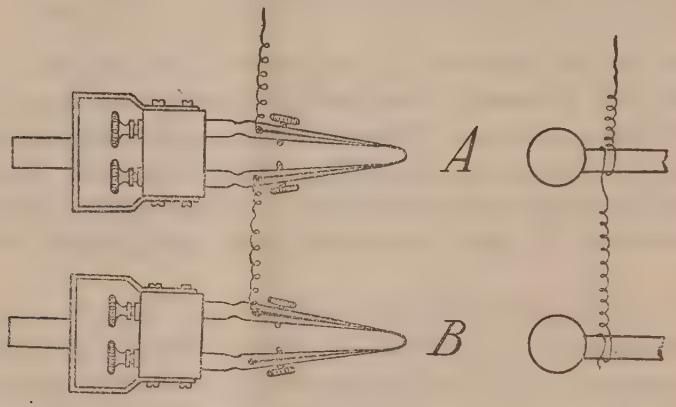


Fig. 1.

la stessa temperatura del filo dello spinterometro A ho invertito i poli rendendo positivi gli elettrodi a sfera e negativi quelli a filo di platino. In queste condizioni ho constatato che la scintilla non passa più in B, ma passa in A.

Per quanto si è detto la ragione della dissimmetria sopra notata si deve ricercare soltanto nell'emissione di joni dagli elettrodi caldi. Ammettendo che l'azione facilitante sia dovuta al numero di joni che escono dall'elettrodo nell'unità di tempo, si può affermare che nel caso della scintilla elettrica un elettrodo rovente è atto a emettere un maggior numero di joni negativi che positivi.

Questo è conforme a quanto si è stabilito nel caso della scarica ad effluvio trattata nella Nota precedente, e trova la sua ragione nel fatto che i joni positivi sono forniti dalle molecole del gas incluse nel metallo, mentre quelli negativi sono dati dagli elettroni che circolano nel metallo stesso. Perciò il numero dei primi è subordinato alla quantità di gas che penetra nel metallo nell'unità di tempo, e con tutta probabilità non può variare che fra limiti poco estesi col variare della temperatura e del campo elettrico;

invece il numero dei joni negativi che possono uscire dal metallo non altera il numero degli elettroni che si trovano nel metallo stesso e quindi dipende soltanto dalla temperatura e dall'intensità del campo esterno.

3. Per avere un'idea quantitativa della facilitazione prodotta nella scintilla dall'elettrodo negativo rovente ho misurato il potenziale esplosivo della scintilla provocata in uno degli spinterometri descritti poc'anzi.

A tale scopo ho usato un elettrometro del Righi e i risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente. In essi sono scritti i valori dell'intensità della corrente che percorreva il filo di platino e i potenziali esplosivi espressi in unità arbitrarie:

Intensità della corrente di riscaldamento.	Potenziali esplosivi in unità arbitrarie.
0 amp.	18.9
10.5 »	14.7
11.5 »	14.0
13.0 »	12.5
14.25 »	11.7
16.0 »	10.8
17.0 »	10.0
18.0 »	9.7
19.5 »	9.5
20.0 »	9.3

4. Assai più interessante è lo studio della scintilla quando l'elettrodo rovente è positivo. Allora dal metallo non possono essere emessi che joni positivi provenienti dalla dissociazione delle molecole gassose incluse nel metallo.

Lo studio qualitativo del fenomeno si può fare utilizzando la disposizione precedentemente descritta dei due spinterometri in derivazione sopra i poli di una macchina elettrostatica. In tal caso aggiustando convenientemente le distanze fra gli elettrodi dei due spinterometri si può ottenere che la scintilla passi per uno di essi quando l'elettrodo positivo di questo è rovente, mentre passi nell'altro spinterometro quando l'elettrodo suddetto è freddo.

In queste condizioni si osserva un fatto singolare: la scintilla riesce facilitata fino ad un certo valore della temperatura, al di là del quale viene impedita. Talchè, mentre per temperature sufficientemente basse si ha il passaggio della scarica in quello spinterometro che ha l'elettrodo rovente, quando si arriva alla temperatura del calor bianco avanzato, la scarica preferisce la strada dello spinterometro a elettrodi freddi.

Le condizioni in cui ho potuto osservare meglio il fenomeno sono le seguenti: in derivazione sugli spinterometri tre bottiglie di Leyda grandi;

la distanza fra gli elettrodi era di 13^{mm} per lo spinterometro a filo rovente e di 3.5^{mm} per l'altro.

La misura quantitativa di questo fenomeno si ha nella seguente tabella, che riporta i risultati ottenuti escludendo lo spinterometro a elettrodi freddi e misurando il potenziale esplosivo della scarica mentre cresceva la temperatura del filo:

Intensità della corrente di riscaldamento.	Potenziali esplosivi in unità arbitrarie.
0 amp.	22.5
10.5 »	17.2
11.5 »	16.0
13.0 »	15.7
14.25 »	14.8
16.0 »	13.7
17.0 »	13.7
18.0 »	14.1
19.5 »	15.4
20.0 »	15.8

Le curve della fig. 2 rappresentano graficamente i risultati qui sopra descritti, e mettono in confronto il comportamento del fenomeno quando l'elettrodo riscaldato è positivo e quando è negativo.

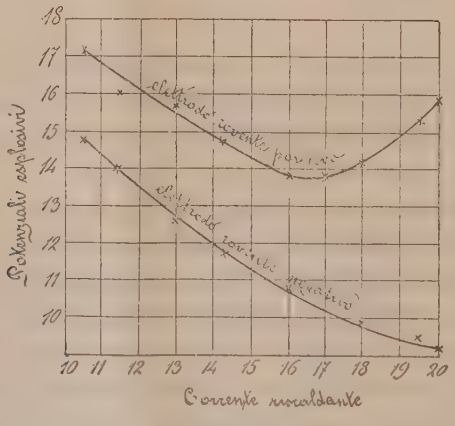


Fig. 2.

Le ascisse rappresentano l'intensità della corrente riscaldante e le ordinate i potenziali esplosivi. Giova notare qui che assoggettando il platino a ripetuti arroventamenti si finisce col non ottenere più il fenomeno. La condizione, se non essenziale, almeno più adatta per verificare il fenomeno stesso è che il platino sia per lungo tempo non assoggettato ad arroventamenti.

Ho poi notato che il minimo potenziale esplosivo ottenuto con temperature crescenti talvolta non coincide con quello che si ha per temperature decrescenti; quando ciò si verifica quest' ultimo è sempre inferiore al primo.

5. Il comportamento soprariferito del platino rovente come elettrodo positivo nella scarica porta molta luce sul meccanismo generale del fenomeno. Giacchè esso indica chiaramente che la facilitazione della scarica è dovuta a qualche causa che al di sopra di certe temperature cessa o diminuisce.

Dal punto di vista in cui mi sono posto tale facilitazione è da attribuirsi agli joni positivi forniti dall'aria inclusa nel platino. Ora si sa che questa viene assorbita dal metallo quando la sua temperatura non eccede certi limiti, ma viene del tutto espulsa appena questi limiti sono sorpassati. Dunque per riscaldamenti moderati gli joni uscenti dal metallo saranno rimpiazzati dalle molecole gassose assorbite e così non mancherà il continuo rifornimento di joni. Invece per temperature troppo alte l'aria sarà tutta scacciata e così verrà a mancare la causa della facilitazione della scarica.

Questo sia detto senza entrare in troppi particolari sul meccanismo del fenomeno; giacchè ciò che abbiamo notato nel platino tenuto lungamente rovente e lo spostamento del punto di minimo per temperature decrescenti stanno a significare temporanee modificazioni nel platino che complicano i fatti in maniera non definita. Queste modificazioni rendono conto delle anomalie capricciose che si verificano nella scarica dagli elettrodi caldi e che furono riscontrate dal Wilson [1] e da me nel corso di queste ricerche.

6. Le esperienze precedenti confermano la giustezza delle idee espresse nella mia Nota sopra citata.

Così il fenomeno della dispersione elettrica dai metalli riscaldati è reso chiaro in ogni suo aspetto sempre che rimanga in esso estranea qualunque azione chimica. Quando quest' ultima non è assente allora i fenomeni si complicano e si ricollegano con il problema della costituzione della materia dal punto di vista elettrico; più precisamente essi rientrano nei fenomeni elettrici che accompagnano le azioni chimiche in generale.

Studii da questo punto di vista formano l'oggetto delle mie attuali ricerche, e i risultati che ho già ottenuti mi dànno affidamento di poter condurre a termine il lavoro entro breve tempo.

[1] Phil. Trans. of Roy. Soc. London, 202, serie A, 1903, pag. 411.

Chimica. — *Elettrolisi del nitrato di torio* (1). Nota di O. Angelucci, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

Tra gli innumerevoli tentativi fatti per separare il radiotorio dai sali di torio, volli vedere se era possibile trovare le condizioni adatte per separare l'elemento radioattivo con l'elettrolisi.

Era già noto che, con questo procedimento, si concentravano agli elettrodi i prodotti di disintegrazione del radiotorio; ma si conosceva poco di certo in proposito sia per le piccole quantità di sostanza adoperate, sia perchè l'elettrolisi era stata di breve durata. Tuttavia questi studi così incompleti mi facevano sperare chè, come si potevano concentrare i prodotti di scissione, così si sarebbe potuta ottenere, in condizioni opportune, anche la sostanza da cui essi erano originati.

La quantità rilevante di nitrato di torio che il dott. G. A. Blanc aveva messo gentilmente a mia disposizione mi permise di operare nelle più svariate condizioni di concentrazione e di temperatura con grandi quantità di elettrolito; ciò non ostante l'elettrolisi dette sempre luogo agli stessi prodotti; *All'elettrodo negativo si depositava costantemente uno strato appena apprezzabile di materia che manifestava uno straordinario potere radioattivo; e all'elettrodo positivo, se l'intensità della corrente era abbastanza grande, si depositava ossido di torio.*

Esaminati questi depositi ottenuti agli elettrodi, trovai che all'elettrodo negativo si era depositato del piombo sotto forma di ossido, e dall'analisi elettroscopica ottenni la curva (fig. 1) il cui andamento dimostra che l'attività concentrata all'elettrodo negativo, era dovuta esclusivamente al torio A.

Con ciò resta dimostrato che tra i prodotti di disintegrazione del radiotorio, il torio A anche in soluzione si deposita sui corpi carichi negativamente.

L'esame all'elettroscopio dell'ossido di torio depositato all'elettrodo positivo mi dimostrò che la sua attività diminuiva lentamente, e solo dopo 12 giorni raggiungeva l'equilibrio radioattivo.

Sebbene la curva ottenuta dalle misure fatte si discostasse molto da quella del torio X, perchè il fenomeno era influenzato dalla presenza dell'ossido di torio, pure faceva supporre che il decremento dell'attività fosse dovuto alla presenza di questo corpo, giacchè è noto che l'attività del torio X si riduce a metà in circa 4 giorni, e dopo 15 giorni scompare quasi completamente.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della Università di Roma.

Per decidere la questione cercai di separarlo, finchè fu possibile, dal torio e dal torio X che l'ossido di torio veniva man mano formando, ed il metodo più conveniente fu di trattare il deposito dell'elettrodo successivamente con acido cloridrico, nitrico e solforico concentrati, e di raccogliere il tenuissimo residuo insolubile su di un filtro.

Esaminato all'elettroscopio dette la (fig. 2) curva di disattivazione che coincide con quella del torio X.

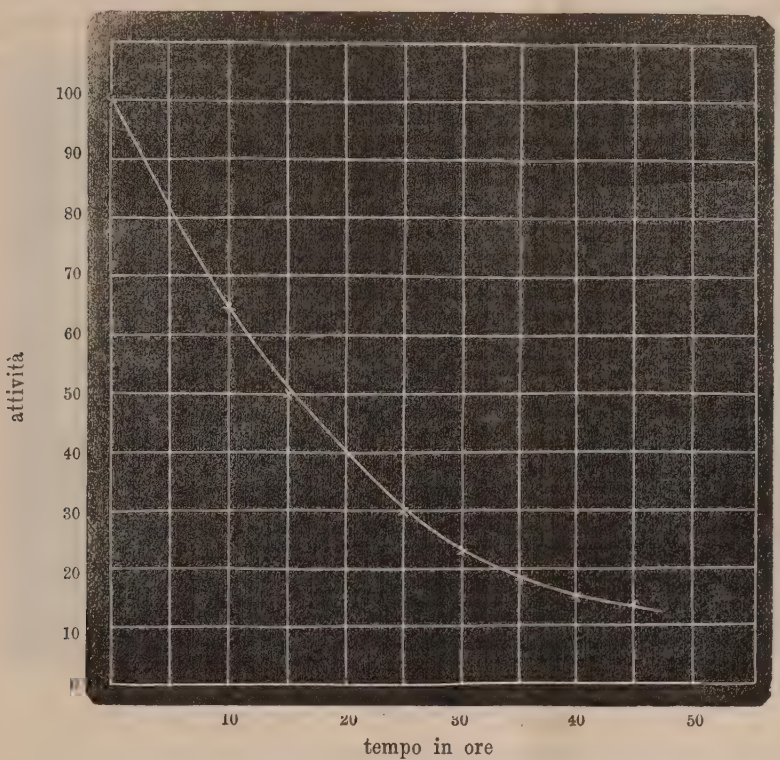


Fig. 1.

Facendo l'elettrolisi di soluzioni molto concentrate di nitrato di torio (60-70 %) notai che l'elettrolito, dopo interrotta l'operazione, seguitava per qualche mese a svolgere quantità considerevoli di gas.

Questo fenomeno così inatteso mi spinse a ripetere l'operazione per ottenere una certa quantità di gas che mi permettesse di identificarlo.

Non è assorbito nè dal fosforo nè dal pirogallato potassico e, mescolato con ossigeno in un endiometro, non diminuisce di volume dopo scoccata la scintilla; perciò non è nè idrogeno nè ossigeno. Esclusa la presenza di questi due gas ne feci l'analisi spettroscopica ed ottenni lo spettro dell'azoto nettissimo.

Ciò dimostra che il residuo nitrico che si libera nella elettrolisi del nitrato di torio si scinde lentamente mettendo in libertà l'azoto. Se questa

scissione sia dovuta ad un fenomeno radioattivo non posso ancora asserire; però credo più probabile che dipenda dalle proprietà ossidanti che mostrano le terre rare.

Queste esperienze adunque dimostrano che l'elettrolisi dei sali di torio conduce alla separazione netta dei due prodotti più importanti della disintegrazione del radiotorio, cioè del torio X e del torio A.

Tale comportamento elettrolitico presenta un interesse speciale per lo studio della radioattività delle acque, perchè data la lentezza con cui si

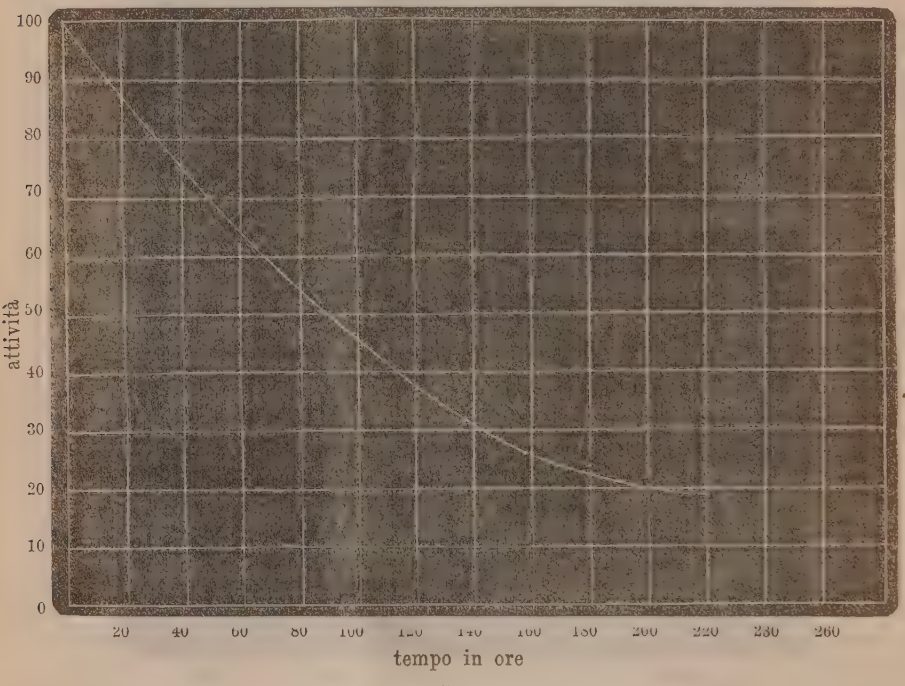


Fig. 2.

disintegrano questi prodotti, si può prolungare l'elettrolisi per molto tempo, ciò che permette di utilizzare grandi quantità di acqua, concentrando così in una piccola superficie i prodotti radioattivi anche quando essi sono contenuti nelle acque in proporzioni tali da non essere svelabili coi mezzi che fino ad ora si conoscono.

Ed invero non c'è nessuna ragione per ammettere che applicando convenientemente l'elettrolisi nello studio della radioattività delle acque, si debbano ottenere risultati diversi da quelli che si hanno elettrolizzando una soluzione di un sale di torio.

Si potranno perciò avere risultati preziosi per lo studio sistematico di questo problema intimamente connesso con quello della radioattività atmosferica, ed io spero di potere intraprendere in breve queste esperienze così interessanti.

Chimica. — *Alcune osservazioni sulle aldeidi* [1]. Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Le aldeidi ed i nitroso-corpi presentano una analogia veramente sorprendente. Queste due classi di sostanze reagiscono ugualmente coll'anilina, coll'idrossilamina, colla fenilidrossilamina e colla biossiammoniaca per dare dei prodotti di condensazione che fra di loro presentano pure la più stretta somiglianza

$$C_6H_5NO + H_2NC_6H_5 = H_2O + C_6H_5N:NC_6H_5 \quad (^2);$$
$$C_6H_5CHO + H_2NC_6H_5 = H_2O + C_6H_5CH:NC_6H_5 \quad (^3);$$
$$C_6H_5NO + H_2NOH = H_2O + C_6H_5N:NOH \quad (^4);$$
$$C_6H_5CHO + H_2NOH = H_2O + C_6H_5CH:NOH \quad (^5);$$
$$C_6H_5NO + NH(OH)C_6H_5 = H_2O + C_6H_5N\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{-}NC_6H_5 \quad (^6);$$
$$C_6H_5CHO + NH(OH)C_6H_5 = H_2O + C_6H_5CH\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{-}NC_6H_5 \quad (^7);$$
$$C_6H_5NO + NHO = C_6H_5N\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NO\end{matrix} \quad (^8);$$
$$C_6H_5CHO + NHO = C_6H_5C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NOH\end{matrix} \quad (^8).$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Bologna

(2) Berichte 7, 1638; *29*, 102.

(3) Gazzetta, 1899, 1, 55.

(4) Berichte *28*, 1218.

(5) Per l'analogia di comportamento che esiste fra ossime e composti diazoici vedi R. Ciusa, Questi Rendiconti, XV, II, 136, 721.

(6) Berichte *30*, 2278.

(7) Gazzetta *33*, 1ª, 89. Recentemente Angeli (Questi Rendiconti, XV, 1°, 480) ha dimostrato e proposto per l'azossibenzolo la formula $C_6H_5N{=}NC_6H_5$ (O) invece di quella comunemente attribuita sin qui $C_6H_5N{-}N.C_6H_5$ (O). Siccome esiste la più stretta somiglianza fra l'azossibenzolo e l'N-feniletere della benzaldossima, sia in rapporto alle proprietà chimiche sia alle proprietà fisiche e difatti sono capaci di dare anche soluzioni solide, così per l'N-feniletere della benzaldossima, ed in generale per gli N-eteri delle ossime si potrà prendere in considerazione una formula con l'atomo d'azoto pentavalente

$$C_6H_5N{=}NC_6H_5 \quad (O) \qquad C_6H_5N{=}CH.C_6H_5 \quad (O)$$

Su questo argomento, che ha un interesse anche per l'isomeria delle ossime, ho in corso alcune esperienze.

(8) Memorie R. Accademia dei Lincei, Serie V, vol. V, 105, 108.

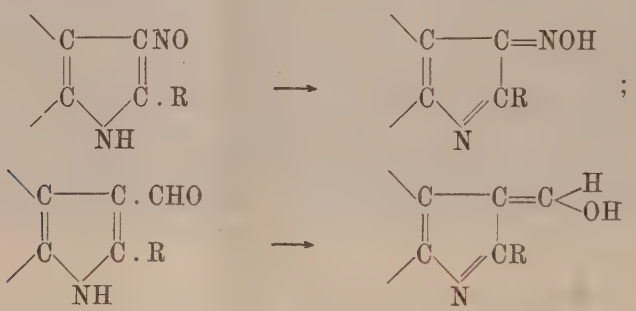
Anche un ultimo metodo di preparazione delle aldeidi scoperto da Angeli porta un' ulteriore conferma a questa analogia fra aldeidi e nitrosoderivati. È noto per le ricerche di Angeli (¹), che per ottenere un nitroderivato, od un nitroso-derivato si può far agire, sul corpo nel quale si vuole ottenere la sostituzione, rispettivamente nitrato o nitrito di etile in presenza di etilato sodico:

$$RH + NO_2 O C_2H_5 = R NO_2 + C_2H_5 OH$$
$$RH + NOOC_2H_5 = RNO + C_2H_5 OH .$$

Ora allo stesso modo come l'acido nitroso può considerarsi come l'aldeide dell'acido nitrico, così l'acido formico può considerarsi come l'aldeide dell'acido carbonico: questa considerazione ha portato Angeli a far agire gli eteri dell'acido formico sopra gl' indoli per ottenere le rispettive aldeidi: come infatti avviene:

$$RH + HCO OC_2H_5 = R CHO + C_2H_5 OH \ (^2).$$

Nelle reazioni che Angeli esegue sugli indoli si ottengono i nitrosoderivati e le rispettive aldeidi sotto la forma tautomera, in cui il nucleo indolico ha la forma indoleninica, ed il gruppo NO ed aldeidico hanno assunto rispettivamente la forma



isonitroso ed ossimetilenica.

Questo fatto porge occasione ad Angeli di introdurre nella chimica il concetto di *vere aldeidi* come si può parlare di *veri nitrosocorpi.*

Vere aldeidi sarebbero quelle che contengono intatto il gruppo aldeidico CHO e come tali sono capaci di dare tutte le reazioni comuni delle

(¹) Memorie R. Accademia dei Lincei, Serie V, vol. V, 115; Questi Rendic., XVI, 1°, 381.

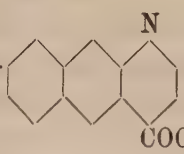
(²) Angeli e Marchetti, Rendiconti Accademia dei Lincei, vol. XVI, 1°, 381. Questa reazione è analoga a quella colla quale da un etere con ammoniaca e con un'amina primaria si passa alla rispettiva ammide od anilide

$$R CO O C_2H_5 + NH_2 = C_2H_5 OH + R CO NH_2 .$$

La formammide $H CO NH_2$ si può considerare infatti come l'aminoformaldeide.

aldeidi (formazioni di ossime, semicarbazoni, aminoguanidinderivati, semiossamazoni, di basi di Schiff, di fenilidrazoni, ossidazione con formazione dell'acido corrispondente) comprese la reazione di Doebner — formazione di derivati α- sostituiti dell'acido naftocinconinico (1)

$$R\,CHO + C_{10}H_7NH_2 + CH_3\,CO\,COOH = H_2 + 2H_2O +$$



—

e la reazione di Angeli — formazione dei rispettivi acidi idrossammici per addizione di una molecola di biossiammoniaca (2)

$$R\,CHO + HNO = RC\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NOH\end{matrix}$$ —

La formazione dell'acido corrispondente per ossidazione

$$R\,CHO + O = R\,COOH$$

e queste ultime reazioni di Angeli e di Doebner sono le reazioni specifiche per le aldeidi e che differenziano queste dai chetoni. Però, come è noto, non tutte le aldeidi danno la reazione di Angeli e di Doebner, mentre tutte per ossidazione danno l'acido corrispondente.

Ora tra le aldeidi che non danno la reazione di Angeli si può fare ancora una divisione: aldeidi che danno la reazione di Doebner, ed aldeidi che non la danno.

Le sostanze zuccherine aldose sono appunto quelle aldeidi che non danno la reazione di Doebner. Ciò sta in accordo colla costituzione che si ammette spetti a queste sostanze. Invece di un residuo aldeidico conterrebbero un ossigeno anidridico fra quattro atomi di carbonio consecutivi (3)

$$\begin{matrix}CH_2OH\\ CHOH\\ CHOH\\ CHOH\\ CHOH\\ CHO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\ CHOH\\ COH\\ O\quad CHOH\\ CHOH\\ CHOH\end{matrix}$$

Tutte le sostanze, note sotto il nome di aldeidi, si possono quindi dividere in tre classi: 1) *Vere aldeidi* che danno tutte le reazioni delle al-

(1) Berichte *27*, 352, 2020.

(2) Memorie R. Acc. dei Lincei, Serie V, vol. V, III, 83.

(3) Che il legame anidridico sia fra quattro e non fra due atomi di carbonio consecutivi lo dimostra il fatto, trovato da Angeli, che l'aldeide glicerica reagisce colla biossiammoniaca ed è una *vera aldeide*.

deidi comprese quella di Doebner e di Angeli e paragonabile ai veri nitrosoderivati

$$RCHO \; ; \; RNO$$

2) aldeidi non sostanze zuccherine che non danno la reazione di Angeli ma che danno tutte le altre compresa quella di Doebner e che per analogia cogli isonitrosoderivati potrebbero essere chiamate *isoaldeidi*

$$RCH_2NO \longrightarrow RCH=NOH \; ; \; RCH_2CHO \longrightarrow RCH=CHOH$$

3) sostanze zuccherine aldose, che si potrebbero chiamare *pseudoaldeidi* e che non danno nè la reazione di Angeli nè quella di Doebner: corrisponderebbero agli N-eteri delle ossime (1).

Per dar valore a questa classificazione occorreva far vedere che quelle aldeidi che danno la reazione di Angeli, *vere aldeidi*, danno anche quella di Doebner, e che quelle aldeidi, non sostanze zuccherine, *isoaldeidi*, che non danno la reazione di Angeli, danno quella di Doebner.

Doebner stesso nell'intento di dimostrare che la sua reazione è specifica per tutte le aldeidi, ha esteso le sue ricerche alle aldeidi più svariate con risultato positivo, fra le quali ricorderò quelle che, dalle ricerche di Angeli e dei suoi allievi (2), si devono considerare come vere aldeidi: aldeide acetica, propionica, isobutirica, isovalerica, enantica, crotonica, tiglica, citronellale, citrale, aldolo, furfurolo, aldeide anisica, vanillica, piperonilica, cuminica e benzoica (3).

Resta a far vedere che le *isoaldeidi*, che non danno la reazione di Angeli e che non sono sostanze zuccherine, danno tutte la reazione di Doebner. Le aldeidi che non danno la reazione di Angeli si possono riferire a questi tipi fondamentali:

Aldeide salicilica; aldeide o-nitrobenzoica; aldeide pirrolica.

Doebner stesso ha trovato che l'aldeide silicilica dà la sua reazione.

L'aldeide o-nitrobenzoica e pirrolica mi hanno dato con tutta facilità la reazione di Doebner fornendo rispettivamente l'acido α-o-nitrofenilnaftocinconinico e α-pirrilnaftocinconinico. L'altra aldeide nota del tipo della pirrolica, l'aldeide dell'α-metilindolo, fu preparata da Plancher e Ponti e dà la reazione di Doebner (4).

(1) Non è improbabile che anche le δ- ossi- e le ε- ossialdeidi possano appartenere a questa classe.

(2) Memorie R. Accademia dei Lincei, serie V, vol. V, 107.

(3) Bericte, XXVII, 352, 2028; Annalen d. Chemie, *249*, 129.

(4) Rendiconti Accademia dei Lincei, XVI, 1°, 133. Veramente è nota ancora una altra aldeide di questo tipo, l'aldeide β-indolica (Ellinger, B. *39*, 2515), che però a causa delle difficoltà di procurarmela non ho creduto di studiare sotto questo punto di vista.

Fra le aldeidi studiate da Doebner e che non danno la sua reazione si trova l'aldeide glicerica che però dà la reazione di Angeli.

Questa contradizione è dovuta molto probabilmente al fatto che l'aldeide glicerica colla quale esperimentò il Doebner (1904) non era altro che il glicerosio, che come è stato dimostrato più tardi, è un miscuglio di molto diossiacetone e poca aldeide. Quest'ultima infatti non fu preparata pura che nel 1898 da Wohl (1). Le conclusioni a cui giunse Doebner, che le aldeidi che contengono un idrossile in posizione α- non danno la sua reazione, e che quindi gli zuccheri aldosi non danno la sua reazione per questo motivo, sono parimenti errate. Infatti l'aldeide glicolica che si può considerare come lo zucchero più semplice, che non era stata studiata sotto questo punto di vista dà, come l'aldeide glicerica, la reazione di Angeli e la reazione di Doebner.

Parte sperimentale.

1) In un palloncino da 50 ccm. si sciolgono a caldo gr. 0,5 di aldeide pirrolica e gr. 0,4 di acido piruvico in poco alcool assoluto, al miscuglio si aggiungono gr. 0,6 di β-naftilamina sciolti in alcool assoluto ed il tutto si fa bollire a ricadere per due ore.

Dopo raffreddamento ed in parte già durante l'ebullizione si separano dei mammelloncini di una sostanza gialla, che fu purificata sciogliendola in ammoniaca e precipitandola con la quantità necessaria di acido acetico. Il precipitato si lava con alcool e con etere

gr. 0,1524 di sostanza diedero ccm. 13,8 di N misurati a 17° e 747 mm.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ Calc. N 9,72 ; Trovato 10,27.

Questo acido α-α-pirrilnaftocinconinico annerisce a 260° e fonde a 300° con decomposizione, è pochissimo solubile nei solventi organici, si scioglie immediatamente negli alcali, nei carbonati alcalini, nell'ammoniaca come pure negli acidi.

2) Quantità equimolecolari di o-nitrobenzaldeide ed acido piruvico si sciolgono in poco alcool assoluto ed alla soluzione si aggiunge una soluzione, parimenti in alcool assoluto, di β-naftilamina (una mol.). Il tutto si fa bollire per due ore a ricadere. Dopo raffreddamento si separa una sostanza bianca pulverulenta che fu purificata cristallizzandola da molto alcool.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un acido α-o-nitrofenilnaftocinconinico

gr. 0,1288 di sostanza diedero gr. 0,3286 di CO_2 e gr. 0,0460 di H_2O

$C_{20}H_{12}O_4N_2$ Calc. C: 69,76 ; H: 3,48
Trovato C: 69,58 ; H: 3,80

(1) Berichte *31*, 1800.

Quest'acido cristallizza in aghetti microscopici pochissimo solubili nei solventi ordinari, si scioglie bene negli acidi, negli alcali, nei carbonati alcalini e nell'ammoniaca. Imbrunisce a 260° e fonde a 265°.

3) L'aldeide glicolica fu preparata partendo dal cloroacetale, scaldandolo in tubo chiuso, od in autoclave, a 160° con potassa alcoolica e saponificando l'ossiacetale con H_2SO_4. Eliminando l'acido solforico con carbonato di bario e, dopo filtrazione del carbonato e solfato di bario, distillando il liquido contenente acqua, aldeide glicolica ed alcool si può separare questo ultimo dal miscuglio di aldeide e di acqua che distillano assieme (1). Una parte dell'aldeide passa pure assieme all'alcool. In questa maniera si ottiene una soluzione acquosa abbastanza concentrata di aldeide glicolica, che però volendo si può ottenere allo stato libero, e cristallina, evaporando la soluzione su anidride fosforica. Si ottengono così dei cristalli incolori che lavati con etere e sciolti in acido acetico danno con p-nitrofenilidrazina il p-nitrofenilosazone, fondente a 311° (2).

Per la reazione di Doebner fu adoperata la soluzione acquosa. A 10 cm. circa di questa soluzione si aggiungono 1 gr. di acido piruvino sciolti in 10 ccm. di alcool assoluto e gr. 1,6 di naftilamina sciolti in 20 ccm. di alcool assoluto; il tutto si fa bollire a ricadere per due ore. Dopo raffreddamento si separa una sostanza polverulenta che fu purificata cristallizzandola da molto alcool.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un acido α-ossimetilnaftocinconinico

gr. 0,1503 di sostanza diedero gr. 0,3910 di CO_2 e gr. 0,0591 di H_2O

$C_{15}H_{11}O_3N$ Calc. C: 71,14 ; H: 4,34
Trovato C: 70,91 ; H: 4,29

Quest'acido fonde a 255° è poco solubile nei solventi ordinari, si scioglie bene negli acidi e negli alcali, nei carbonati alcalini e nell'ammoniaca.

La reazione di Angeli fu provata su alcuni ccm. della soluzione acquosa dell'aldeide aggiungendo gr. 0,5 di acido di Piloty sciolti in poco alcool e 10 ccm. di potassa alcoolica al 10 %. Il tutto si scalda a bagno-maria per mezzora. Acidificando con acido acetico ed aggiungendo cloruro ferrico si ha l'interna colorazione rosso ciliegia caratteristica per gli acidi idrossammici. La colorazione è intensissima anche adoperando piccolissime quantità di liquido.

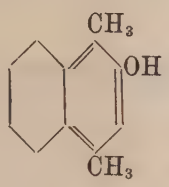
Non avendo a mia disposizione maggiori quantità di aldeide non ho potuto isolare l'acido glicolidrossammico, e tanto meno farne l'idrolisi come era mia intenzione.

Mi riservo di ritornare sopra quest'argomento quando mi sarò procurato dell'altra aldeide glicola.

(1) Berichte *25*, 2984.
(2) Berichte *33*, 3107.

Chimica. — *Sul 1-2-4 dimetil-nafto-chinolo* (1). Nota di G. Bargellini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Uno dei composti che ha gettato più luce sulla costituzione della santonina è il *p*-dimetil-naftolo



che il prof. Cannizzaro e Carnelutti (2) ottennero per la prima volta nel 1882 per distillazione dell'acido santonoso e dell'acido isosantonoso con barite. Per ossidazione con permanganato, esso dà origine ad acido ftalico (3) prova che i due gruppi metilici e l'ossidrile sono nello stesso anello benzenico del nucleo naftalico.

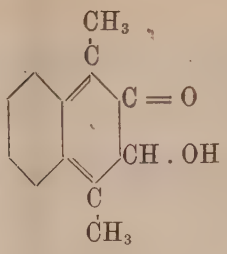
Poichè d'altra parte nella demolizione graduale della santonina, passando per la iposantonina, si era giunti al *p*-xilolo (4) si aveva così la prova indiretta che a questo dimetilnaftolo spettava la costituzione soprascritta.

Nel corso delle ricerche che furono fatte in quel tempo per determinare la costituzione di questo composto, fu fatto agire su di esso l'acido cromico. Il prof. Cannizzaro ottenne così (5) un singolare prodotto di ossidazione, il cosidetto *ossidimetilnaftolo*, che differiva dal dimetilnaftolo per contenere un atomo di ossigeno in più e per non avere più le proprietà di un naftolo, ma invece quelle di alcool e di chetone. Cannizzaro e Andreocci (6) provarono infatti che esso reagisce coll'anidride acetica, colla fenilidrazina e coll'idrossilammina.

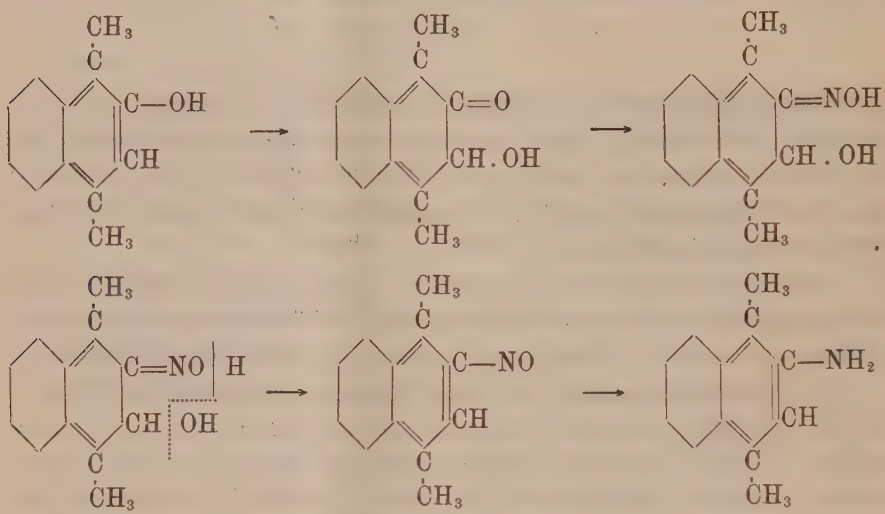
Nello studiare l'ossima, osservarono anzi che, sciolta nell'acido acetico, perde acqua per dare un nitroso-derivato il quale per riduzione si trasforma nella medesima dimetil-naftilammina che si può avere anche direttamente dal dimetilnaftolo. Essi ammisero perciò che il nuovo ossidrile formatosi nell'ossidazione fosse in posizione orto al carbonile formatosi a spese del-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.
(2) Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. Chim. Ital., 12, 406.
(3) Cannizzaro e Andreocci, Gazz. Chim. Ital., 26 (1) 17.
(4) Gucci e Grassi, Gazz. Chim. Ital., 22 (1) 50.
(5) Cannizzaro e Carnelutti, loc. cit.
(6) Cannizzaro e Andreocci, loc. cit.

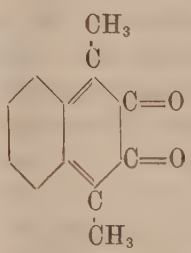
l'ossidrile naftolico e che l'ossi-dimetil-naftolo avesse la formula di costituzione:



Spiegarono allora il passaggio dall'ossidimetil-naftolo all'ammina collo schema seguente:



Considerando però la formula sopra scritta dell'ossi-dimetil-naftolo era da aspettarsi che esso potesse per ossidazione trasformarsi in un chinone della formula



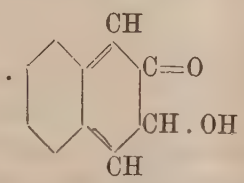
analogamente p. es. alla ossicanfora di Manasse (1) che per ossidazione dà

(1) Manasse, B. 30, 659-B. 35, 3811.

canferchinone

mentre invece l'ossidimetil-naftolo per la sua stessa maniera di formazione (ossidazione del dimetilnaftolo con un eccesso di acido cromico) è stabile di fronte agli agenti ossidanti.

D'altra parte c'era da aspettarsi che anche il β-naftolo ordinario potesse dare origine nelle identiche condizioni ad un composto analogo della formula

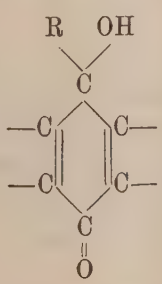


mentre invece si sa che non è mai stato ottenuto dal β-naftolo un simile prodotto di ossidazione.

Bisognava dunque pensare che i gruppi metilici del dimetil-naftolo esercitassero un certo ufficio e fossero indispensabili perchè questa trasformazione in ossi-dimetil-naftolo potesse avvenire.

Era necessario perciò trovare nuovi fatti [1] su cui fondarsi per stabilire la vera formula di questo enigmatico ossi-dimetil-naftolo.

In questi ultimi anni una serie di lavori di Auwers, di Zincke e di Bamberger hanno fatto conoscere una interessante classe di nuovi composti molti dei quali sono stati preparati per ossidazione dei fenoli *p-alchilati* con acido nitrico o con acido monopersolforico (reattivo di Caro). In tal modo si passa dal tipo benzenico a un derivato del cicloesadiene -1-4; l'ossigeno dell'ossidrile fenico diventa chetonico mentre si forma un nuovo ossidrile, alcoolico, attaccato allo stesso atomo di carbonio a cui sta unito il gruppo alchilico. Si ottengono così composti del tipo

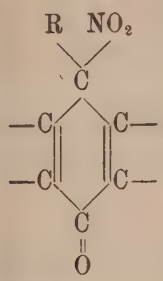


che Bamberger [2] nel 1900 indicò col nome generale di *chinoli*.

[1] Wedekind (B. 31; 1680) fece alcune ricerche che restarono infruttuose, per caratterizzare questo composto come chinone.

[2] Bamberger, B. 33. 3600.

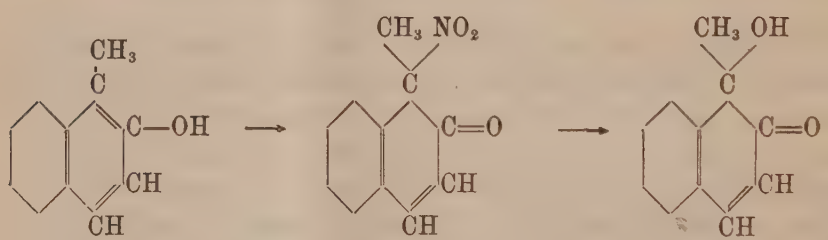
Se i fenoli *p*-alchilati si trattano però con acido nitrico con certe precauzioni oppure in soluzione eterea con acido nitroso si possono isolare dei caratteristici prodotti intermedi azotati del tipo (1)



per i quali Zincke (2) propose nel 1903 il nome di *chinitroli*.

Da essi, secondo le ricerche di Auwers e di Zincke si può passare facilmente ai chinoli.

In un recente lavoro di Fries e Hübner (3) è stato infine dimostrato che non solo i fenoli *p-alchilati* possono dare origine a chinoli ma anche i naftoli che contengono un gruppo metilico in posizione *orto* all'ossidrile naftolico. Dal 1-metil- -2-naftolo p. es. essi ottennero il chinitrolo e il chinolo corrispondenti:



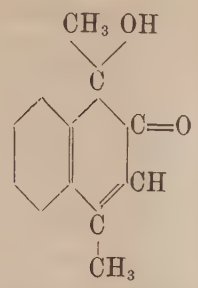
Osservando allora che il 1-4- dimetil- 2-naftolo di Cannizzaro e Carnelutti contiene un ossidrile in posizione orto ad un gruppo metilico (come il 1-metil- 2-naftolo di Fries e Hübner) e considerando inoltre che la formazione del cosidetto ossidimetilnaftolo per ossidazione del dimetilnaftolo con acido cromico è un processo di ossidazione che si può evidentemente comparare a quello che avviene coll'acido di Caro o coll'acido nitrico, io pensai

(1) La struttura del gruppo NO_2 dei chinitroli (cioè se essi siano veri nitro-chetoni o eteri nitrosi) è ancora incerta.

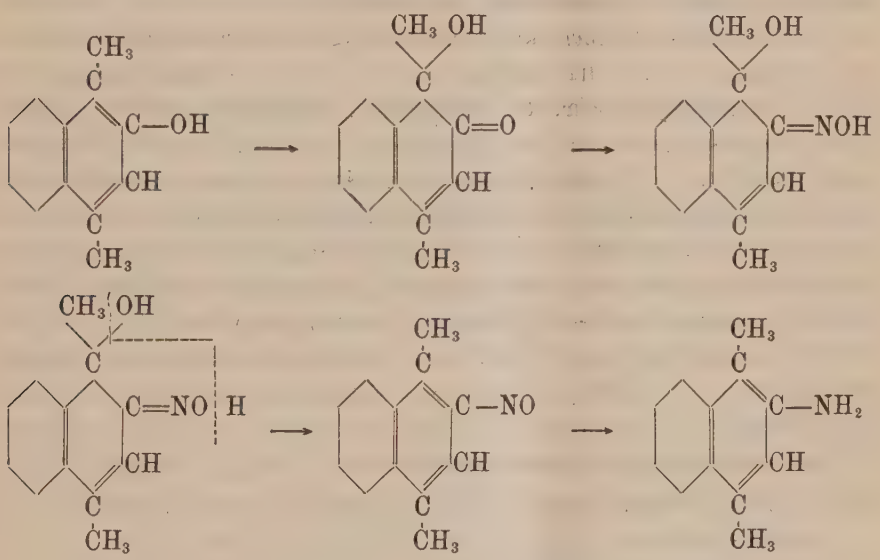
(2) Zincke, A. 238. 263.

(3) Fries e Hübner, B. 39. 435.

che l'ossidimetilnaftolo non fosse altro che un chinolo della formula



La formula chinolica ci spiega perchè gli agenti ossidanti non lo trasformano in un chinone: ci mostra inoltre chiaramente perchè dal β-naftolo ordinario nelle identiche condizioni non si può avere un prodotto di ossidazione analogo all'ossidimetilnaftolo: ci permette infine di spiegare la trasformazione dell'ossi-dimetil-naftolo, passando per l'ossima e il nitrosoderivato, in dimetil-naftilammina secondo lo schema:

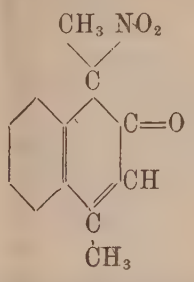


tenendo presente la grande tendenza, evidentissima in tutti i chinoli, dell'anello biidrogenato a divenire aromatico (1).

Per provare la giustezza della mia supposizione, cercai di preparare per altra via questo dimetil-naftochinolo per compararlo coll'ossi-dimetil-naftolo del prof. Cannizzaro.

(1) La trasformazione dell'ossima in nitrosoderivato è, sotto questo punto di vista, paragonabile alla trasformazione dei fenilidrazoni instabili dei chinoli in azocomposti dimostrata da Bamberger (B. 35. 1424).

Facendo agire infatti l'acido nitroso sul 1-4-dimetil- 2-naftolo in soluzione eterea, ho potuto ottenere il chinitrolo della formula



e da questo sono passato al corrispondente dimetil-naftochinolo che in tutte le sue proprietà e in quelle dei suoi derivati si è dimostrato *identico* coll'ossi-dimetil-naftolo del prof. Cannizzaro.

Usai come prodotto di partenza il 1-4-dimetil- 2-naftolo fusibile a 135°-136° che preparai per fusione dell'acido desmotropo-santonoso con idrato potassico secondo le indicazioni di Andreocci (1).

Per preparare il dimetil-nafto-chinitrolo posi in un imbuto a rubinetto una soluzione di gr. 3 di dimetilnaftolo in c. c. 85 di etere insieme con 85 c. c. di acqua e 8 c. c. di acido acetico. A questa mescolanza aggiunsi a poco a poco nel corso di una giornata una soluzione di gr. 9,5 di nitrito sodico in 30 c. c. di acqua. Lasciai stare agitando spesso e dopo tre giorni separai lo strato acquoso dalla soluzione eterea che era andata colorandosi in giallo. Dopo aver fatto svaporare l'etere a temperatura ordinaria in un cristallizzatore, restò come residuo un olio giallo. Dopo alcuni giorni cominciarono a separarsi molti cristallini ben formati immersi nell'olio: li raccolsi su filtro lavando con etere in cui l'olio è molto più solubile dei cristalli. Ottenni così dei cristalli giallognoli che si fondevano, con sviluppo di gas, a 99°-100°.

All'analisi dette i seguenti resultati:

Gr. 0,177 di sostanza dettero c. c. 10,5 misurati a 14° e 748,5^{mm}

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{11}NO_3$
N	6,83	6,45

Devesi notare che piccole quantità di sostanza oleosa bastano per abbassare di molto il punto di fusione. Perciò si deve lavare bene i cristalli su filtro con etere: l'etere di lavaggio svaporato lascia di nuovo come residuo l'olio da cui poi col tempo si separa una nuova quantità di cristalli.

Per trasformare questo dimetil-nafto-chinitrolo nel corrispondente chinolo,

(1) Andreocci, Gazz. Chim. Ital., 25 (I) 545.

fu riscaldato a 60°-70° in un palloncino munito di refrigerante a ricadere con une mescolanza di 5 p. di etere e 5 p. di acido acetico. Durante il riscaldamento si ha sviluppo di vapori nitrosi. Dopo 8-9 ore si aggiunge acqua e si estrae più volte con etere. L'etere si agita poi con una soluzione diluita di carbonato sodico e in fine si fa distillare. Il residuo si scioglie nella ligroina bollente (così resta indisciolta una piccola quantità di sostanza resinosa rosso-scura). Lasciando svaporare un po' questa soluzione si depositano cristalli bianco-giallastri che dopo una cristallizzazione in una mescolanza di etere e ligroina raggiunsero il punto di fusione 104°-105°.

Cristallizza dall'etere acetico in tavolette sulle quali ho notato estinzione obliqua: perciò, salvo uno studio cristallografico più completo, pare che si tratti di cristalli triclini, come per l'ossi-dimetilnaftolo dimostrò ampiamente il prof. Brugnatelli (1).

Questo prodotto da me ottenuto, che per la sua maniera di preparazione è veramente il dimetil-nafto-chinolo, lo comparai con un campione di ossi-dimetil-naftolo fusibile a 104°-105° preparato per ossidazione del dimetil-naftolo con acido cromico secondo le indicazioni di Cannizzaro e Andreocci.

Il punto di fusione della mescolanza dei due prodotti si mantiene costante a 104°-105°.

Il mio dimetil-nafto-chinolo presenta i medesimi caratteri di solubilità dell'ossi-dimetil-naftolo: si scioglie facilmente nell'etere, alcool, etere acetico, benzolo, cloroformio, poco nell'acqua bollente.

Tanto il mio dimetil-nafto-chinolo quanto l'ossi-dimetil-naftolo si sciolgono nell'acido solforico conc. dando soluzioni gialle che poi divengono verdi e, dopo alcuni giorni, brune. Il passaggio del colore dal giallo al verde e al bruno avviene contemporaneamente nelle due provette in cui feci le soluzioni di confronto.

Il mio dimetil-nafto-chinolo e l'ossi-dimetil-naftolo, (come fanno tutti i chinoli) danno per riduzione il naftolo corrispondente. Ho fatta la riduzione scaldando per pochi minuti questi prodotti sciolti nell'alcool con cloruro stannoso, stagno e poco acido cloridrico: per aggiunta di acqua, in ambedue i casi, si precipita il dimetil-naftolo fusibile a 135°-136°.

L'ossima del mio dimetil-nafto-chinolo preparata esattamente secondo le condizioni descritte da Cannizzaro e Andreocci si fonde a 175° come l'ossima dell'ossi-dimetil-naftolo.

Per azione della fenilidrazina in soluzione acetica sul dimetil-nafto-chinolo ottenni la medesima sostanza fusibile a 83°-84° in aghi color rosso-arancio, come si ha dell'ossi-dimetil-naftolo. A proposito di questo cosidetto fenilidrazone devo qui rammentare le brillanti ricerche di Bamberger il quale provò (2)

(1) Gazz. chim. ital., 26, (I), 22.

(2) Bamberger, B. 35, 1424.

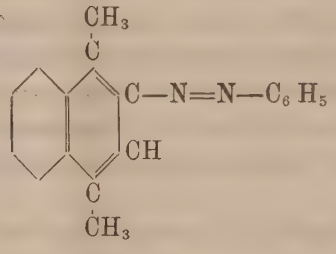
che per azione della fenilidrazina sui chinoli si formano azocomposti e non fenilidrazoni, a causa della tendenza dei chinoli a trasformarsi in veri derivati benzenici. Ora, questo composto fusibile a 83°-84° ha tutto l'aspetto degli azocomposti e inoltre i resultati dell'analisi riportata da Cannizzaro e Andreocci nella loro memoria (1) si avvicinano più alla formula dell'azocomposto che a quella del fenilidrazone.

Infatti gr. 0,180 di sostanza dettero c. c. 16,5 di N misurati a 8°, 2 e 741^{mm}.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{18}ON_2$
N	10,78	10,07

mentre per la formula dell'azocomposto $C_{18}H_{16}N_2$



il calcolato per cento in azoto è 10,76.

D'accordo colle esperienze di Bamberger questo cosidetto fenilidrazone è da considerarsi dunque come un *fenil-azo-dimetil-naftile.*

Un'ultima esperienza infine conferma l'identità dell'ossi-dimetil-naftolo e del mio dimetil-nafto-chinolo.

Per azione della semicarbazide ho ottenuto da ambedue queste sostanze lo *stesso prodotto* giallo-aranciato fusibile a 167°-168°.

Per ottenerlo sciolsi la sostanza in poco alcool ed aggiunsi poi acqua in maniera però da avere una soluzione limpida. A questa aggiunsi la soluzione acquosa della quantità calcolata di cloridrato di semicarbazide e acetato sodico. Lasciando stare il liquido a temp. ord. e agitando, comincia dopo qualche ora a depositarsi una polvere cristallina gialla aranciata che, sciolta nell'alcool diluito bollente si deposita come una polvere cristallina gialla aranciata chiara. Si fonde a 167°-168° decomponendosi. Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

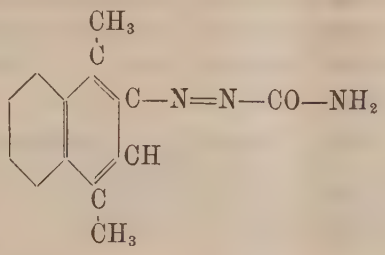
Gr. 0,112 di sostanza dettero cc. 19 di N misurati a 25° e 760^{mm}.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{13}ON_3$
N	18,83	18,50

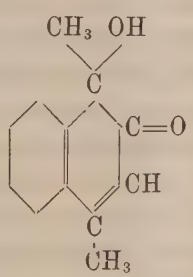
(1) Cannizzaro e Andreocci, Gazz. chim. ital., 26, (I), 27.

Questa sostanza non è un vero semicarbazone ma, secondo le ricerche di Bamberger già rammentate è da considerarsi come una *dimetil-naftil-azo-carbonamide* della formula



È pochissimo solubile nell'acqua: molto solubile nell'alcool, etere, acido acetico, cloroformio, insolubile nell'etere di petrolio. Si scioglie nell'acido cloridrico con colorazione verde. La soluzione dopo qualche minuto diventa rossa e lascia depositare una sostanza fioccosa rossa insolubile. Anche nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione verde che poi volge al rosso.

Da quanto ho esposto risulta dunque chiaro che l'ossi-dimetil-naftolo del prof. Cannizzaro (preparato ossidando il dimetil-naftolo con acido cromico in soluzione acetica) è perfettamente identico al dimetil-nafto-chinolo (ottenuto per decomposizione del dimetil-nafto-chinitrolo che ebbi per azione dell'acido nitroso sul dimetil-naftolo). A questo singolare prodotto si deve dunque attribuire la formula



Considerando anzi che esso fu ottenuto per la prima volta nel 1882, cioè in epoca anteriore anche alle più antiche osservazioni che Auwers fece nel 1884 sugli anormali derivati dello pseudocumenolo, è giusto riconoscere che al prof. Cannizzaro si deve la preparazione del primo rappresentante della classe dei chinoli.

Di questo ossi-dimetil-naftolo fu data una formula di costituzione essenzialmente giusta poichè differiva dalla vera soltanto per il posto dell'ossidrile alcoolico, del quale però era stata giustamente fissata la posizione relativa rispetto al CO chetonico.

Le ricerche di Cannizzaro e Andreocci sull'ossi-dimetil-naftolo (che furono una parentesi nello studio della costituzione della santonina e non furono perciò continuate) ci dimostrano, anzi, colla trasformazione dell'ossima in nitroso-derivato, un nuovo lato del comportamento singolare dei chinoli, che sarà interessante studiare in altri membri di questa classe di composti.

Fisiologia. — *Sulla possibile sopravvivenza dei colombi alla legatura e recisione dei tre dotti pancreatici.* Nota del dott. Ugo Lombroso, presentata dal Socio L. Luciani.

Da molti autori è stato osservato, ed ho potuto personalmente convincermene (1), che la legatura e recisione dei dotti pancreatici nel cane e nel coniglio, non determina gravi perturbazioni dell'assorbimento alimentare. Il coniglio poi non solo non risente grave danno da quest'operazione per l'assorbimento alimentare, ma cresce di peso, concepisce, partorisce ecc. ecc. Il cane invece pare che in definitiva ne soffra; nelle mie osservazioni, cani così operati sopravvissero al massimo cinque mesi. Alcuni degli autori (p. es. Cl. Bernard) (2) però, fra i primi che sperimentarono sul cane, i quali per impedire al secreto pancreatico di giungere nell'intestino praticavano iniezioni di sostanze estranee, olio, paraffina, nei dotti, usando una pressione esagerata, avevano visto comparire gravi disturbi nell'assorbimento alimentare e sopravvenire rapida la morte dell'animale. Ed è appunto, prendendo le mosse dal diverso comportamento che risulterebbe in base alle ricerche di Cl. Bernard, fra il cane ed il coniglio all'ostacolato deflusso del secreto pancreatico nel tubo digerente che Langendorff (3) volle estendere le ricerche ad altri animali: i colombi. Secondo Langendorff dopo la legatura dei tre dotti escretori del pancreas nel colombo, tutti gli animali muoiono in un tempo relativamente breve (16 giorni al massimo) e la morte sarebbe dovuta a che per la mancanza del secreto pancreatico, le sostanze alimentari, ed in modo speciale gli amidacei, non possono più venir digerite. La morte avverrebbe dunque per inanizione: ed infatti gli animali si presentavano all'autopsia in stato di profondo marasma con una perdita in peso del 50 %.

Ma pur ammettendo che la morte in questi animali fosse dovuta all'ina-

(1) Cfr. a tale proposito U. Lombroso, *Ueber die Beziehungen zwischen der Nährstoffresorption und den enzymatischen Verhältnissen im Verdauungskanal*, 1906. Archiv für die ges. Physiologie, Bd. 112, pagg. 531-560; e U. Lombroso, *Sugli elementi che partecipano alla funzione interna del pancreas*, 1906. Arch. di Fisiologia, pag. 204.

(2) Cl. Bernard, *Mémoire sur le pancréas*, Paris, pag, 480 e seg.

(3) O. Langendorff, *Versuche über die Pankreasverdauung der Vögel*, 1879. Arch. f. A. u. Ph., pagg. 1-35.

nizione per mancato assorbimento; io non ritenni si potesse senz'altro accettare come afferma il Langendorff, che questo fenomeno fosse dovuto esclusivamente alla mancanza del secreto pancreatico nell' intestino. Tale riserva mi veniva suggerita da alcune osservazioni fatte nelle ricerche sul cane. Mentre infatti io avevo potuto dimostrare che l'assorbimento alimentare continua quasi normale quando impedivo al secreto esterno di giungere nell' intestino e le esperienze erano state fatte con mezzi diversi (dispersione del secreto all'esterno dell'addome: legatura e recisione di ambedue i dotti; trasporti di parte del pancreas sotto cute con escisione delle rimanenti parti), onde escludere ogni obiezione; avevo anche potuto osservare che una condizione è necessaria affinchè l'assorbimento si continui e l'animale viva dopo tali operazioni. E la condizione è che gli elementi del parenchima ghiandolare, sia acini che *insulae*, non cadano in preda a gravi alterazioni. In alcuni casi nei quali avevo anche io eccezionalmente, come già Cl. Bernard, rilevato profonde perturbazioni dell'assorbimento alimentare e morte precoce dell'animale, avevo osservato, eccezionalmente pure, profonde alterazioni del parenchima ghiandolare, il quale era scomparso o necrotico.

Ho descritto (1) per ciò che riguarda il pancreas del colombo che la legatura e recisione del dotto di un lobo (nel colombo il pancreas è diviso in tre lobi, ciascuno dei quali è provvisto di un dotto escretore proprio, senza anastomosi coi dotti degli altri lobi), determina profonde alterazioni in tutti gli elementi della ghiandola. Gli acini in seguito al progressivo dilatarsi del lume acinoso perdono quasi tutto il loro protoplasma e diventano delle cavità cistiche tapezzate da epitelio prettamente pavimentoso col nucleo ovale o falcato, col diametro maggiore disposto tangenzialmente al lume, ecc. Nelle *insulae* del Langerhans si nota infiltrazione parvicellulare ecc. Tutte queste alterazioni non sono però permanenti, esse presentano la loro massima intensità alla fine della seconda settimana; segue quindi un processo di *restitutio ad integrum* per cui tutti gli elementi parenchimatosi della ghiandola riacquistano i loro normali caratteri.

Ora potrebbe supporsi che, come nei cani nei quali il perturbato assorbimento e la morte doveva mettersi in rapporto coll'alterazione del parenchima acinoso più che coll'ostacolato deflusso del secreto esterno, così pure nei colombi questi fenomeni costantemente riscontrati, dipendessero più dal fatto dell'aversi sempre il parenchima ad un dato momento profondamente alterato, che non dall'ostacolato deflusso pancreatico esterno.

Come abbiamo detto le alterazioni del parenchima sono bensì profonde, ma transitorie, ciò che permette di indagare se la supposizione fatta corrisponde al vero.

(1) U. Lombroso, *Sur la structure histologique du pancréas après ligature et section des conduits pancréatiques*, 1905. Journal de physiologie et de pathologie générale, pag. 3.

Si tratta cioè di verificare se è possibile mantenere in vita i colombi quando tutta la secrezione pancreatica manchi nell'intestino, ma gli elementi ghiandolari si trovino in condizioni di struttura pressochè normale. L'esposizione sommaria delle ricerche eseguite alla soluzione di tale quesito costituisce il contenuto della presente Nota.

Ho creduto anzitutto opportuno di ripetere le esperienze di Langendorff colla legatura (ed io aggiunsi anche la recisione) di tutti e tre i dotti pancreatici contemporaneamente.

Operai in questo modo otto colombi adulti, del peso fra i 350-400 gr. cadauno.

Tutti questi animali morirono in un lasso di tempo compreso fra i nove ed i sedici giorni dopo l'operazione (in media vissero 13 $^1/_2$ giorni): essi erano assai diminuiti di peso dal 40 $^0/_0$ al 56 $^0/_0$ (in un caso).

Nelle feci compariva in grande quantità la sostanza alimentare (granturco, frumento) non digerita. Secondo osservazioni basate esclusivamente sui caratteri esteriori, l'alterazione dell'assorbimento alimentare si manifesta più grave negli ultimi giorni che non nei primi giorni dopo l'operazione; siccome questo fenomeno è assai interessante, per darne una conferma e precisarne i particolari, ho istituite apposite ricerche non ancora ultimate, delle quali renderò conto nella comunicazione *in estenso*.

Dunque per ciò che riguarda i colombi, le mie esperienze colla legatura e recisione di tutti e tre i dotti del pancreas, conducono a risultati i quali collimano perfettamente, in linea generale, con quelli ottenuti e descritti da Langendorff.

Allo scopo di impedire al secreto pancreatico di giungere nell'intestino facendo però in modo che gli elementi parenchimatosi non fossero completamente alterati, io praticai la legatura e recisione del dotto escretore del lobo posteriore (1). Ottenevo in questo modo che una metà circa del pancreas (il lobo posteriore corrisponde appunto in volume ai due lobi anteriori presi assieme) subiva il processo descritto, mentre l'altra porzione poteva funzionare regolarmente e mantenere in vita l'animale sino a che si fossero ripristinati gli elementi del lobo operato, prima di legare anche i dotti della rimanente porzione.

Dei dodici colombi così operati due morirono spontaneamente 36 e 43 giorni dopo questa operazione. Non credo però che la morte sia stata determinata dall'atto operativo, ritengo più probabile siano morti per malattie intercorse. Anche qualche altro colombo che si trovava assieme con questi morì, benchè non operato. Gli altri vissero tutti ed aumentarono anche di peso.

(1) Ho legato nel primo tempo, sempre, il dotto posteriore perchè è il più difficile ad essere aggredito, e probabilmente dopo una prima operazione la quale determinava aderenze, spostamenti dei rapporti anatomici, non sarebbe più stato possibile rintracciarlo.

Tre dei dodici colombi superstiti vennero quindi operati di legatura e recisione dei due dotti anteriori dopo un mese dalla prima operazione. Un mese è il tempo minimo nel quale avevo osservato che gli acini riprendono la loro struttura, pur notandosi ancora però, alcune alterazioni (infiltrazione parvicellulare, iperplasia del connettivo) di carattere generale, in tutta la ghiandola. Tre vennero rioperati dopo un mese e mezzo e finalmente gli ultimi quattro vennero rioperati dopo due mesi.

Dei tre colombi rioperati dopo un mese uno morì nella notte seguente all'operazione, per emorragia. I due colombi rimasti ed i tre rioperati dopo un mese e mezzo si comportarono presso a poco nel modo dei colombi operati contemporaneamente di tutti e tre i dotti. Essi morirono fra i quindici e ventidue giorni dopo l'atto operativo, presentando una diminuzione di peso circa in media del 47 %.

Dei quattro colombi rioperati dopo due mesi, uno morì poche ore dall'atto operativo. In questo colombo tutta l'ansa duodenale aveva contratto aderenze fortissime, sia colle pareti addominali, sia col fegato, e nel distaccarle si produssero rotture di molti vasi. Un altro morì dopo sei giorni. All'esame microscopico si rilevò un'intensa flogosi diffusa a tutto l'organo. Gli altri due sono invece sopravvissuti e vennero sacrificati l'uno dopo tre mesi e l'altro dopo 102 giorni. Ambo e due questi colombi presentarono una notevole diminuzione di peso. Il primo, di 435 grammi, pesava quando venne sacrificato, 340 gr. Il secondo da 415 grammi scese a 225. L'esame esteriore delle feci, ed il peso delle feci disseccate veniva ad indicare che l'assorbimento alimentare, pur non essendo perfetto, si compiva in misura discreta. Determinazioni esatte dei singoli valori non ho potuto ancora eseguire, ma saranno compiute ed esposte nel lavoro in esteso. Nello stesso esporrò pure la descrizione della struttura dell'organo così operato, poichè ho potuto osservare in esso da una parte il ripristinamento a condizioni pressochè normali di un certo numero di acini considerati isolatamente; mentre che d'altra parte la disposizione abnorme degli acini stessi e le alterazioni degli epiteli dei dotti, e della ghiandola in *toto* testimoniavano la riuscita dell'operazione.

Dalle esperienze che ho riferite emerge che:

Quando si legano e recidono i tre dotti nel pancreas di colombo contemporaneamente, si determinano gravi perturbazioni dell'assorbimento alimentare e l'animale muore in breve tempo.

La morte dell'animale non si può attribuire unicamente alla mancanza del secreto pancreatico nel tubo digerente, ma deve mettersi in relazione anche alle alterazioni che subiscono gli elementi parenchimatosi della ghiandola; alterazioni quindi che turbano altre funzioni pur necessarie, compiute dalla ghiandola stessa.

Infatti è possibile mantenere in vita i colombi anche con tutti tre i dotti pancreatici legati purchè si sia dato il tempo ad una parte del pancreas di aver compiuto quel processo di *restitutio ad integrum* che abbiamo descritto. Devesi quindi ammettere che gli elementi riformati compiono una funzione utile all'organismo.

I risultati da noi ottenuti non solo presentano un certo interesse per ciò che riguarda l'ipotesi di Langendorff; ma maggior interesse ancora esse presentano se li mettiamo in rapporto con quanto viene in questi ultimi tempi sostenuto riguardo alla funzione interna del pancreas.

Mentre quasi tutti gli autori venivano accordandosi nell'ammettere al pancreas un'altra funzione oltre la secretiva esterna, funzione la quale presiederebbe al normale ricambio degli idrati di carbonio, in questi ultimi anni, Pflüger (1) ed i suoi scolari hanno voluto mettere in dubbio l'esistenza d'una funzione interna del pancreas. Secondo Pflüger, il pancreas non possiede una verà e propria funzione interna; i fenomeni che compaiono dopo l'estirpazione del pancreas sono dovuti non alla mancanza della funzione interna del pancreas, bensì alle lesioni che durante l'atto operativo si producono, interessanti il sistema nervoso periferico della regione.

Il risultato da me esposto contraddice recisamente ad una simile ipotesi. Nelle mie ricerche nessuna lesione diretta veniva fatta ai nervi, sia in un caso che nell'altro; eppure la vita dell'animale era consentita solo quando gli elementi ghiandolari avevano potuto riprendere la loro normale struttura. È dunque soltanto colla funzionalità di questi elementi che si possono collegare la comparsa o l'assenza di alcuni fenomeni dopo la legatura e recisione dei dotti pancreatici nel colombo.

Riepilogando in poche parole quanto sono venuto esponendo, ho dimostrato che:

È possibile mantenere in vita i colombi ai quali sono stati legati e recisi i tre dotti pancreatici, a condizione però che i dotti non vengano tutti operati contemporaneamente; e che la seconda parte dell'operazione venga fatta quando gli elementi parenchimatosi della porzione prima operata, abbiano avuto tempo di ristabilirsi.

Risulta quindi che gli elementi parenchimatosi del pancreas compiono oltre alla funzione secretoria esterna un altra funzione, la cui presenza è condizione necessaria e sufficiente a mantenere in vita i colombi.

Perchè si esplichi idoneamente quest'ultima funzione, è necessario che gli elementi i quali vi provvedano, non siano alterati.

(1) E. Pflüger, confronta Glicogène. Dictionnaire de Physiologie. Richet.

Fisiologa vegetale. — *Ricerche bacteriologiche sui tubercoli dell'Hedysarum coronarium* L. (Sulla) [1]. Nota di G. Severini, presentata dal Socio R. Pirotta.

Occorre innanzi tutto premettere che nel parenchima del tubercolo è difficile distinguere la forma bacterica, perchè, anche nei tubercoli giovanissimi, si trova un'enorme prevalenza di bacteroidi in forma di X, Y, T ecc. Durante la fioritura della Sulla (maggio-giugno) i bacteroidi contengono vacuoli per lo più all'estremità delle branche o lungo il corpo del bacteroide: talvolta si dispongono in catena, tal'altra quelli situati all'apice si ingrossano in modo da far apparire rigonfiato l'apice stesso. Quando si inizia la maturazione dei frutti, i vacuoli divengono sempre più ampi, si fondono fra di loro e talvolta in modo da occupare tutto il corpo del bacteroide del quale non resta che un sottile straterello periferico. Non mi è stato possibile di poter seguire ulteriormente la sorte dei bacteroidi: a questo punto corrisponde poi lo svuotamento e il disfacimento dei tubercoli.

Prima di accingermi alle prove di isolamento e di coltura dei bacteri di Sulla, volli stabilire con precisione se la formazione dei tubercoli avvenga normalmente e costantemente su terreno ordinario, oppure no [2]. A tal uopo furono istituite quattro diverse serie di esperienze, delle quali riassumo i procedimenti e riporto i risultati di maggiore importanza.

A. *Colture in vasi con sabbia sterilizzata, previa sterilizzazione o no del seme.* Il seme (proveniente dalla ditta Ingegnoli) fu sterilizzato immergendolo e mescolandolo per cinque minuti in una soluzione di sublimato corrosivo 1 ‰; poi lavandolo con acqua sterilizzata. Nei vasi con semente sterilizzata non si ebbe formazione di tubercoli. Ugualmente prive di tubercoli si ebbero le piante provenienti da semi non sterilizzati. Gli innaffiamenti furono fatti con acqua di fonte, bollita.

B. *Colture in piena terra* su due distinti appezzamenti nel giardino annesso all'Istituto Botanico: nell'uno di essi fu mescolata una certa quantità di terriccio proveniente da vecchio sullaio, nell'altro non fu fatto alcun trattamento speciale. Il seme adoperato non fu sottoposto a sterilizzazione. La semina fu fatta il 20 marzo 1906: va notato che negli appezzamenti scelti non fu mai coltivata Sulla in precedenza. Su queste piante furono eseguite:

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Botanico di Roma. La memoria estesa verrà pubblicata negli Annali di Botanica del prof. R. Pirotta.

(2) È noto, che la Sulla non si sviluppa su terreno nuovo se non vi si mescola della terra di buon sullaio (D. Sbrozzi, *La Sulla*, II edizione, pag. 105).

1. *Misure periodiche dell'accrescimento e del numero dei tubercoli formati.* — Lasciando da parte tutte le osservazioni intermedie, dirò solo che nell'appezzamento a cui non era aggiunto terreno di sullaio non apparvero mai tubercoli sulle radici e che il primo sviluppo fu pressochè uguale in ambedue le parcelle: ma a cominciare dalla formazione della terza foglia si notava uno sviluppo maggiore nelle piante dell'appezzamento infettato, così che il 12 luglio il peso medio di 100 piante con tubercoli era di kg. 5,945, e di 100 piante senza tubercoli di kg. 1,740. Un'idea delle dimensioni raggiunte dalle piante in quel giorno si può avere dalla seguente tabella che porta le medie di dieci individui per ogni parcella:

	Lunghezza radice principale	Altezza dei fusti	Numero foglie e foglioline	Numero infiorescenze	Numero fiori per infiorescenza	Numero frutti già maturi	Numero tubercoli	Peso medio
Piante con tuberc.	cm. 36,4	cm. 93,0	26 foglie (5-11 foglioline)	5,3	13-37	32,8	15-40	Kg. 0,594
Id. senza tuberc.	» 28,1	» 57,8	12 (5-9)	1,5	8	2,7	0	0,174

L'esperienza è stata ripetuta anche quest'anno e fino ad ora nella parcella non infettata le piante mancano di tubercoli, mentre invece si sono sviluppati copiosamente nelle piante cresciute in terreno inoculato.

2. *Analisi quantitative.* — Le analisi si riferiscono all'azoto totale organico, proteico, nitrico (1), amido, zucchero, sostanza secca, ceneri, e furono eseguite con i soliti procedimenti. Rilevo però che la sostanza fresca veniva essiccata prima all'aria, poi in stufa a 70°-80° finchè non diminuiva più di peso. L'incenerimento fu fatto con aggiunta di carbonato sodico 10 %, e poi di carbonato ammonico. L'amido fu misurato per idrolisi con HCl.

Risultati analitici. I dati riportati nelle seguenti tabelle si riferiscono per le colonne I-II a 100 parti di sostanza fresca, e per le colonne III-IX si riferiscono a 100 parti di sostanza secca.

1ª analisi. Materiale prelevato il 6 giugno 1906:

Materiale esaminato	I Acqua	II Sostanza secca	III Azoto organico	IV Azoto proteico	V Azoto nitrico	VI Altre forme d'azoto	VII Amido	VIII Glucosio	IX Ceneri
Piante con tubercoli									
Fusti e radici	87,84	12,16	1,510	0,624	0,216	0,886	5,616	4,291	11,82
Piante senza tubercoli									
Fusti e radici	88,10	11,90	1,270	0,450	0,463	0,820	3,250	1,977	9,36

(1) In principio feci anche qualche determinazione di azoto aminico e di basi hexoniche: ma le differenze erano insensibili.

2ª analisi. Materiale prelevato il 12 luglio 1906:

Materiale esaminato	Acqua	Sostanza secca	Azoto organico	Azoto proteico	Azoto nitrico	Altre forme d'azoto	Amido	Glucosio	Ceneri
Piante con tubercoli									
Fusti	83,10	16,90	1,050	0,342	0,060	0,708	5,125	3,071	5,690
Radici	73,77	26,23	0,548	0,200	0,190	0,348	2,576	1,065	6,720
Piante senza tubercoli									
Fusti	80,43,	19,57	0,982	0,366	0,214	0,616	4,673	3,110	5,494
Radici	61,81	38,19	0,360	0,195	0,830	0,165	2,560	1,244	6,836

3ª analisi. Materiale prelevato il 14 novembre 1906:

Materiale esaminato	Acqua	Sostanza secca	Azoto organico	Azoto proteico	Azoto nitrico	Altre forme d'azoto	Amido	Glucosio	Ceneri
Piante con tubercoli									
Fusti	90,284	9,716	2,146	0,460	0,966	1,686	4,550	0,646	5,390
Radici	84,25	15,750	0,652	0,154	0,531	0,488	3,594	0,335	6,372
Piante senza tubercoli									
Fusti	85.57	14,43	1,969	0,325	0,507	0,644	0,881	0,299	5,024
Radici	86,06	13,94	0,204	0,127	0,555	0,077	2,753	0,236	6,364

Dai risultati della prima analisi si rileva una prevalenza nella percentuale di azoto totale organico, proteico, amido, glucosio, sostanza secca e ceneri per le piante con tubercoli, e una prevalenza di azoto nitrico nelle piante senza tubercoli. Nella seconda analisi, considerando insieme fusti e radici, si ha sempre prevalenza di azoto totale organico e di altre forme di azoto che non siano nè proteica nè nitrica, di amido, ceneri nelle piante con tubercoli e di azoto nitrico nelle piante senza tubercoli. Dalla terza analisi infine si ricava lo stesso fatto, solo che i fusti delle piante con tubercoli sono più ricchi anche di azoto nitrico.

Le variazioni dell'azoto durante il periodo vegetativo sono evidentemente in relazione con lo stato di sviluppo degli organi analizzati.

C. *Colture in sabbia sterilizzata*, previa sterilizzazione del seme, con aggiunta di poltiglia di tubercoli o di acqua di lavaggio di terra di Sulla.

16 novembre 1906. Seminagione e trattamento suddetto.

15 dicembre 1906. Scalzando le piantine trovai nelle radici numerosissimi tubercoli in formazione.

D. *Colture acquose.* Furono apprestate delle culture acquose non solo per infettarle, quando le piantine si fossero sviluppate, con polpa di tubercoli, ma anche con culture di bacteri che eventualmente avessi isolate dai tubercoli stessi. Però, ad onta di ripetuti tentativi, non fu possibile far crescere la Sulla in culture acquose, per le quali usai soluzioni nutritizie con le formule più svariate, con e senza calce, con e senza azoto ecc.

Prove di isolamento del Bacterio. — Le prove di isolamento furono iniziate nella primavera del 1906 con contenuto di tubercoli di piante seminate nel 1905 all'Istituto Botanico con aggiunta di terreno di Sulla di provenienza dai dintorni di Messina. Il materiale fu seminato su gelatina con peptone e glucosio, su agar con peptone e glucosio, su gelatina con glucosio e infuso di radici di Sulla: tutti substrati debolmente acidi. Con queste culture isolai quattro diversi bacteri la cui inoculazione su piantine di Sulla non dette formazione di tubercoli.

Credo utile di riassumere il procedimento tecnico da me seguito per l'isolamento e per l'inoculazione dei bacteri.

a) *Isolamento.* Scelte le piante più vigorose e lavate le radici in corrente d'acqua, si sceglievano i tubercoli e si distaccavano insieme ad un certo tratto di radiee. Si sottoponevano di nuovo a corrente d'acqua lavando la superficie con un pennello per allontanare le particelle terrose, e dopo averli distesi su carta bibula, si distaccavano dalla radice tagliandoli alla base. I turbercoli stessi venivano poi ripartiti in un certo numero di provette ed ivi lavati con acqua sterilizzata, agitando per circa mezz'ora, e rinnovando 20-30 volte l'acqua. Dopo di che nelle provette stesse veniva versata rapidamente una soluzione di acido fenico al 5 % agitando per 2-3 secondi, e poi sostituendo e rinnovando l'acqua per 8-10 volte. Infine si versavano tutti i tubercoli rapidamente in una capsula di vetro con coperchio, sterilizzata in stufa a secco, ed ivi ridotti a poltiglia con bacchetta di vetro previamente arroventata: il liquido torbido serviva per l'inoculazione, Talvolta invece di ridurre in poltiglia i tubercoli, si portavano in una capsula di vetro sterilizzata col calore, ed ivi sezionati con un bisturi precedentemente arroventato; coll'ago di platino si asportava dal centro del tubercolo una certa quantità di materiale che si portava in una provetta contenente un po' d'acqua sterilizzata, e ripetendo l'operazione finchè, agitando la provetta, non si ottenesse un visibile intorbidamento del liquido.

b) *Inoculazione.* I semi venivano prima immersi in una soluzione di sublimato corrosivo all' 1 ‰ per 5 minuti, e poi lavati molte volte in acqua sterilizzata [1]. Dopo averli fatti

[1] Hiltner und Störmer, *Neue Unters. über die Wurzelknöl. der Legumin. u. deren Erreger*. Arb. aus der Biol. Abt. für Land, etc. Gesund., Vol. IV, pag. 302. rigonfiare in acqua per 10-12 ore, venivano di nuovo lavati con acqua sterilizzata e collocati su capsule di vetro nel cui fondo erano distesi alcuni fogli di carta bibula, il tutto sterilizzato a secco. Contemporaneamente si preparavano colture di bacteri o su piastre di

Altri tentativi d'isolamento del bacterio specifico furono fatti, con tubercoli di piante seminate il 20 marzo 1906, con gelatina o agar al glucosio più peptone o estratto concentrato secco di radici di sulla in proporzioni ben definite (0,5 %); con queste culture isolai quattro bacteri diversi di cui tre corrispondevano a tre della serie precedente e uno era nuovo.

Le colture pure di uno di questi bacteri, il quale era già stato isolato anche negli esperimenti precedenti, e che si distingueva per la formazione di colonie bianche, irregolari, molto prominenti, di aspetto e consistenza mucillagginosa, per la forma allungata e per la scarsità delle forme mobili e perchè non fluidificante la gelatina, dette formazione di tubercoli su giovani piantine circa 35 giorni dopo l'infezione. Gli altri tre si mostrarono inefficaci.

Colla speranza di trovare i bacteri più virulenti, ho fatto prove di isolamento con tubercoli di Sulla spontanea raccolta a *Ponte Galera* presso Roma. Questi mi hanno data una sola specie di bacteri distinguibili per le colonie biancastre, piccole, tondeggianti o discoidali, superficiali e profonde e di consistenza leggermente mucosa, per la forma alquanto allungata e per l'abbondanza di forme mobili. Questi bacteri hanno prodotto tubercoli in due serie di esperienze successive: la prima volta 27 giorni, la seconda un mese dopo l'inoculazione.

Infine un'altra serie di tentativi fu eseguita con culture gentilmente favoritemi dal prof. Strampelli (1). Erano tre bacterî: uno rosso, uno bianco ed uno giallo e, secondo le affermazioni orali del prof. Strampelli stesso, il più virulento era il rosso. Inoculai tutti e tre i bacterî su piantine di Sulla ed ottenni formazione di tubercoli da tutti e tre; ma in una successiva prova d'inoculazione, alla quale i bacterî arrivarono dopo essere necessariamente stati *passati* più volte su gelatina con estratto di radici di Sulla, tutti e tre si sono mostrati inattivi.

Rimaneva a decidere se e quale dei batterî da me isolati fosse il vero agente in confronto agli altri, e a questo scopo ho ripetute le esperienze con tutti i bacterî che avevo precedentemente isolati e con quelli del prof. Strampelli. Ma questa volta il solo bacterio di Ponte Galera ha riprodotto tubercoli: infatti in tutti i vasi infettati il 2 maggio 1907 ed esaminati il 1° luglio,

---

gelatina nutritiva o su mezzi liquidi (soluzioni di peptone e glucosio, o di estratto di radici di sulla e glucosio). Quando le radichette erano fuoriuscite dai semi per 5-15 mm. i semi stessi venivano gettati o sulle piastre di gelatina fluidificata a 25° o sui recipienti con substrati liquidi, lasciandoveli per alcuni minuti. Indi venivano seminati sui vasi versandovi poi sopra il materiale bacterifero. I vasi di cultura, lavati accuratamente in acqua corrente, venivano sterilizzati mantenendoli per 6-7 ore in stufa di Koch. La sabbia adoperata era stata precedentemente sottoposta all'arroventamento per circa 24 ore.

(1) Strampelli N., *Colture di bacterî azotofagi per la Sulla*, Bull. Off. Min. Agricoltura, I. e C., anno IV, 1905, vol. II, pagg. 740-42.

ho trovato piantine con tubercoli in discreta quantità, ma ancora molto piccoli e disposti sia sulla radice principale, sia sulle laterali. Nei vasi di controllo non c'era invece traccia alcuna di formazione di tubercoli. Bisogna notare che in quest'ultima serie di inoculazioni, i batterî provenivano da culture pure di passaggio di ordine ben superiore ai precedenti, così che impurità o promiscuità con altri organismi probabilmente erano ormai escluse. Dopo tanti passaggi, il solo bacterio di *Ponte Galera* si conserva attivo; gli altri, o hanno perduta la virulenza o provengono da colonie miste, costituite di un organismo virulento e di un compagno estraneo, il quale solo si è propagato nei successivi passaggi (1).

Chiuderò questa breve esposizione dei miei risultati di isolamento e di infezione, riportando alcuni saggi fatti per l'esame delle *proprietà batteriologiche* e del *portamento culturale* del bacterio di *Ponte Galera* che fino ad ora si è dimostrato il più *attivo* produttore di tubercoli su questa leguminosa. Occorre premettere che su tutti i tubercoli, anche giovanissimi, accertai la presenza di un enorme numero di bacteroidi, mentre le forme batteriche erano in quantità assolutamente minima. I saggi eseguiti furono i seguenti:

Culture in substrati liquidi. — Il bacterio si sviluppa scarsamente e lentamente in tutte le soluzioni nutritive *neutre* (peptone e glucosio o saccarosio, estratto concentrato di radici di sulla e glucosio o saccarosio, asparagina), pochissimo in presenza di fosfato acido di potassio; non sviluppa in presenza di nitrato di potassio. Queste sostanze vennero fornite in soluzioni varianti fra 0,5 e 2,5 % (2), senza notare regolarità degne di nota. Solo per l'estratto concentrato di radici di Sulla ho potuto stabilire che la dose optimale è di gr. 0,5 %. Nei substrati liquidi, e non sulle gelatine, dà luogo a forme ramificate che probabilmente non sono che catene di 3 o 4 elementi provenienti dalla divisione di un solo individuo.

Culture in substrati solidi. — In substrati solidi il bacterio si sviluppa assai meglio. In piastre con gelatina al peptone si sviluppano colonie superficiali o profonde, biancastre, di consistenza mucosa; le profonde restano piccole, le superficiali si allargano mantenendosi circolari e a margine un po' sinuoso: il bacterio è poco mobile e dopo 6-7 giorni il protoplasma si

(1) V. Peglion (al quale prima non era riuscito di avere produzione di tubercoli sull'*Hedysarum coronarium* adoperando i batterî di Moore per la lupinella e per il pisello comune, v. Staz. sper. agr., vol. XXXVIII, pag. 702, 1905), ha isolato, come appare da una recente pubblicazione (Staz. sperim. agr., XL, pag. 156, 1907), da tubercoli di Sulla coltivata, un bacterio il quale potrebbe corrispondere tanto ai batterî che io ho isolati a più riprese da Sulla coltivata, come a quello di *Ponte Galera*. Non si comprende però se il bacterio isolato dal Peglion si conservi virulento in cultura artificiale, perchè questo autore non dice di aver fatto passaggi prima di inocularlo.

(2) Hiltner und Störmer, *Neue Untersuchungen*, l. c., pp. 228, 231 e seg.

contrae in masse dense fortemente rifrangenti, di forma rotonda, ovoidale od allungata corrispondente alla forma della cellula: esse si colorano con la fucsina come se fossero spore, ma non sono spore, come si può agevolmente dimostrare in vari modi. In goccia pendente si vede p. es. che esse si schiariscono e rigonfiano fino a riempire di nuovo tutto il bacterio di protoplasma poco colorabile, senza che si osservi in esse la menoma rottura od accenno a germinazione. Se si pastorizza il materiale contenente queste masse di protoplasma in riposo a 80° C., anche per soli *cinque* minuti, se ne ottiene la sterilizzazione completa. Tali formazioni sono dovute dunque ad una specie di plasmolisi spontanea o incistamento del protoplasma dei bacterî, i quali non sono affatto sporigeni. Essi però tendono a formare presto tali *cellule durature* con protoplasma condensato, e forse questa è la ragione per cui questi bacterî conservano la virulenza dopo numerosi passaggi. Il bacterio si sviluppa pure abbastanza bene su gelatina al latte, al saccarosio ecc. Coltivato su agar all'estratto di radici o al peptone, le colonie presentano una forma discoidale: le superficiali però si distendono circolarmente, e al loro centro resta un nucleo discoidale ben distinto: anche qui il bacterio è più mobile in agar all'estratto che non in agar al peptone: forma cellule durature in ambedue i substrati dopo 6-8 giorni. Anche in agar al latte si coltiva abbastanza bene.

L'aspetto su culture *per strisciamento* varia poco: il bacterio forma talora una serie di minutissime colonie che rapidamente si fondono, tal'altra forma subito una lunga stria. Le culture *per infissione* dimostrano evidentemente che il bacterio è *aerobio*.

Sviluppo del bacterio in substrati a diversa reazione. — Lo sviluppo massimo si ha a reazione neutra, e ciò tanto nei substrati solidi come in quelli liquidi: a reazione debolmente acida si sviluppa scarsamente su gelatina all'estratto di radici, non in substrato liquido, e in soluzioni debolmente alcaline non si sviluppa affatto.

Produzione di alcali o di acido. — Mi servii di una soluzione nutritiva all'estratto di radici di Sulla, perfettamente neutralizzata e leggermente colorata con tintura di tornasole: non si ebbe alcuna variazione nella reazione.

Inoltre questo bacillo *non coagula il latte, non si colora col Gram, non fluidifica la gelatina.*

Quanto ai bacteroidi è da ritenersi che essi pure, seminati sui substrati anzidetti, non periscano, ma bensì diano origine a colonie di bacilli, come lo rende assai probabile lo sviluppo di colonie tipiche da polpa di tubercoli che contengano in massima prevalenza bacteroidi.

Da questi caratteri morfologici e proprietà culturali si rileva che il bacterio di Sulla si allontana notevolmente da quelli delle altre leguminose, per quanto è possibile giudicare dalle descrizioni ancora controverse che di esse sono state date (1), e che i bacteri che eccitano la Sulla a fare tubercoli

(1) Cfr. Hiltner, Beyerinck, Pasmowsky, Mazé, De-Rossi ecc.

in terreni nuovi per questa leguminosa, perdono con grande facilità la loro virulenza di modo che bisogna considerarli come ospiti transitorî e non intimi; mentre se si vuol porre le mani sopra il vero simbionte della Sulla, bisogna ricorrere ai microrganismi che abitano nei tubercoli della leguminosa *spontanea*, cioè vegetante da tempo immemorabile in una determinata località.

Questo risultato fa pensare che, siccome tanto Strampelli quanto io abbiamo isolato quei numerosi bacterî *apparentemente* virulenti da tubercoli di Sulla coltivata con aggiunta di terra di sullaio, i bacteri che questa terra porta *non sieno capaci* di conservare la virulenza *fuori* del tubercolo di Sulla o in generale delle radici vive di questa leguminosa. Di qui nasce una importante questione agraria. È noto, che la Sulla si falcia lasciando in posto la base dei fusti e relative radici, da cui poi nella successiva stagione spuntano nuovi fusti, e così via per più anni. È chiaro che con questo sistema di cultura *una* inoculazione di terreno di sullaio, contenente tubercoli o radici vive, basta finchè la Sulla è viva. Ma qualora si intercali alla Sulla un'altra cultura, con completa estirpazione dei cespi di Sulla, credo, in base ai miei risultati, che sia utile una nuova inoculazione di terra fresca di sullaio, tutte le volte che si voglia riseminare la Sulla su quel medesimo appezzamento per ottenerne nuovamente un pronto e rigoglioso sviluppo. Questa costosa e difficile pratica si potrebbe forse evitare ricorrendo alle culture pure della razza di bacterî isolata dai tubercoli di Sulla *spontanea*.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Fu eletto Socio nazionale:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: Morera Giacinto.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Lauricella' Giuseppe.
Nella Categoria II, per la *Chimica*: Peratoner Alberto.
Nella Categoria IV, per la *Fisiologia*: Marcacci Arturo; per la *Patologia*: Vassale Giulio.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Geografia matematica e fisica*: Albrecht Teodoro.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Lenard Filippo e Hasselberg Klas Bernardo; per la *Chimica*: Ramsay Guglielmo e Roscoe Enrico.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: Retzius Gustavo; per la *Fisiologia*: Pavlov Ivan; per la *Patologia*: Ehrlich Paolo.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 13 luglio 1907; le elezioni del Socio nazionale e dei Soci stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

E. M.